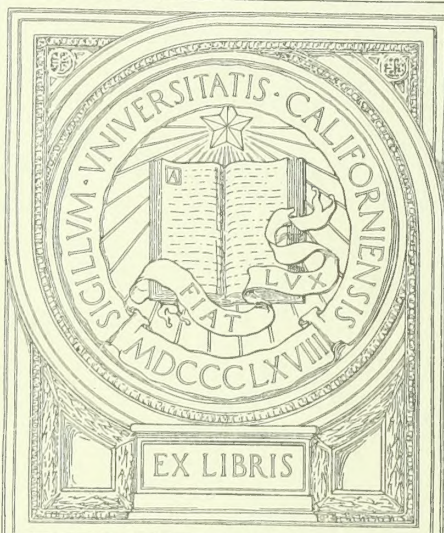


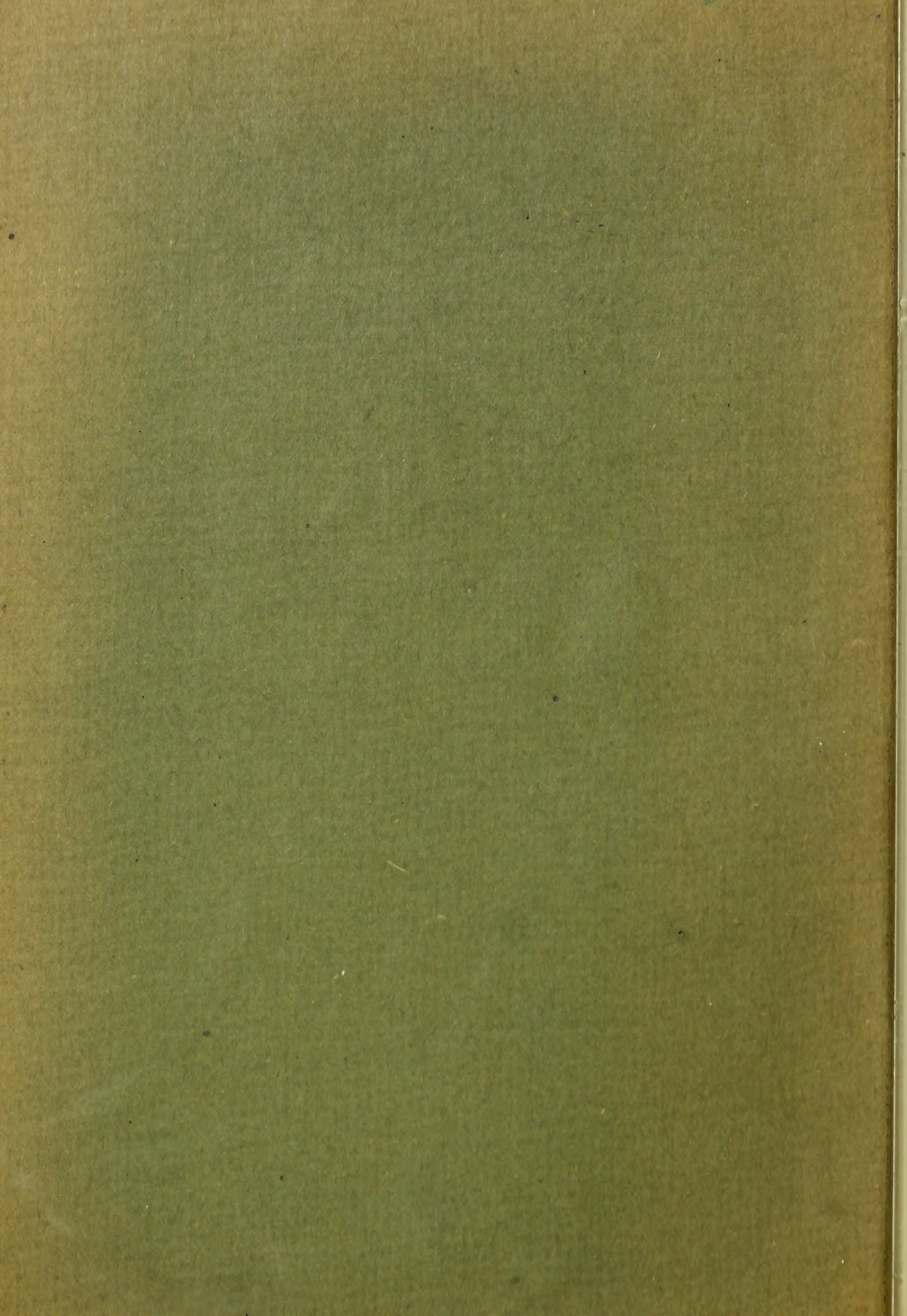
*Enzyklopädie
der
technischen Chemie*

MEDICAL SCHOOL
LIBRARY



EX LIBRIS

COLLEGE OF PHARMACY



Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Berlin

California College of Pharmacy

Vierter Band

Diäthylamin – Essigäther

Mit 305 Textabbildungen

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN

N., FRIEDRICHSTRASSE 105b

WIEN

I., MAXIMILIANSTRASSE 4

1916
R

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie deren Übersetzung in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet.

Alle Rechte, ebenso das Recht der Übersetzung in die russische Sprache vorbehalten.

Mitarbeiterverzeichnis.

- Prof. A. Albert, Wien.
 Dr. Paul Alexander, Berlin.
 Prof. Dr. K. Arndt, Charlottenburg.
 Dr. Ernst B. Auerbach, Berlin-Baumschulenweg.
 Dr. A. Bach, Genf.
 Hüttendirektor a. D. Emil Bahlsen, Frankfurt a. M.
 Dr. A. Bartels, Harburg a. E.
 Ob.-Ing. Friedrich Barth, Nürnberg.
 Dipl.-Ing. Ernst Baerwind, Frankfurt a. M.
 Dr. L. Benda, Mainkur bei Frankfurt a. M.
 Eugen Bergmann, Fabrikbesitzer, Calbe a. S.
 Dr. W. Bertelsmann, Berlin-Waidmannslust.
 Dr.-Ing. L. Bloch, Berlin.
 Dr. R. Böhme, Köln a. Rh.
 Dr. Gustav Bonwitt, Berlin.
 Prof. Max Bottler, Würzburg.
 Dr. E. Brauer, Leipzig.
 Prof. Dr. G. Bredig, Karlsruhe i. B.
 Prof. H. Brüggemann, Mülhausen i. E.
 Dr. H. Brunswig, Berlin-Steglitz.
 Ing. F. A. Bühler, Berlin-Lichterfelde.
 Prof. Franz Částek, Příbram (Böhmen).
 Chemisches Laboratorium für Tonindustrie
 Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H., Berlin.
 Dr. Georg Cohn, Berlin.
 Dr. Theodor Diehl, Berlin-Lichterfelde.
 Prof. Dr. Rudo Dietz, Dresden.
 Prof. Dr. Hugo Ditz, Prag.
 Dr. L. Doermer, Hamburg-Gr. Borstel.
 Ing. Adolf Dosch, Charlottenburg.
 E. Drouilly, Paris.
 Dr. Ernst Duntze, Berlin.
 Prof. Dr. Felix Ehrlich, Breslau.
 Prof. Dr. Alexander Eibner, München.
 Dr. Arthur Eichengrün, Berlin.
 Direktor Dr. Robert Eichloff, Greifswald.
 Dr. Alfred Eisenstein, Lobositz a. E.
 Dr. G. Ellrodt, Berlin.
 Prof. Dr. Franz Erban, Wien.
 Dr. Gg. Erlwein, Berlin.
 Ing.-Chem. Ph. Eyer, Halberstadt.
 Dr. Fritz Frank, Berlin.
 Prof. Dr. Paul Friedländer, Darmstadt.
 Dipl.-Ing. Felix Fritz, Triest.
 Prof. Dr. Robert Gans, Berlin.
 Priv.-Doz. Dr. C. Freih. v. Girsewald, Berlin.
 Dr. Franz Goldschmidt, Berlin-Wilmersdorf.
 Prof. Dr. P. Goerens, Aachen.
 Dr. E. Graefe, Dresden.
 Dr. E. Graeger, Berlin.
 Prof. Dr. Eugène Grandmougin, Mülhausen i. E.
 Prof. Dr. H. Großmann, Berlin.
 Prof. Dr.-Ing. E. Günther, Breslau.
 Doz. Dr.-Ing. H. Hanemann, Berlin.
 Königl. Baurat Eugen Hausbrand, Berlin.
 Ing. C. Heine, Düsseldorf.
 Dipl.-Ing. Otto Heinrich, Berlin.
 Dr. A. Helfenstein, Wien.
 Dr. Albert Hempel, Leipzig-Öttsch.
 Prof. Dr. W. Henneberg, Berlin.
 Dipl.-Ing. Dr. Erich Herre, Berlin.
 Prof. Dr. R. O. Herzog, Prag.
 Prof. Dr. A. Hesse, Berlin-Wilmersdorf.
 Prof. Dipl.-Ing. Rudolf Hoffmann, Claustal-Harz.
 Obering. Dipl.-Ing. Ernst Hurlbrink, Berlin.
 Zivilingenieur Fritz Hoppe, Berlin.
 Dr. Valentin Hottenroth, Mannheim.
 Direktor Josef M. Illfelder, Fürth.
 Dr. Ernst Jacoby, München.
 Prof. Dr. M. Jacoby, Berlin.
 Prof. Dr. Ernst Jänecke, Hannover.
 Hüttendirektor Franz Juretzka, Breslau.
 Dr. Fritz Kalkow, Offenbach a. M.
 Dr.-Ing. H. Kellermann, Charlottenburg.
 Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover.
 Dr. Wilhelm Kiby, Berlin-Wilmersdorf.
 Dr. Richard Kissling, Bremen.
 M. Klar, Holzminden.
 Dr. Josef Klein, Mannheim.

- Dr. W. Knecht, Zürich.
 Dr.-Ing. Martin Krause, Berlin.
 Direktor Dr. C. Krauß, Köln.
 Dr. P. Krische, Berlin-Lichterfelde.
 Dr. Konrad Kubierschky, Eisenach.
 Dr. Robert Lepetit, Mailand.
 Königl. Brandinspektor Fritz Leybold, Berlin.
 Dr. Willi Loewenstein†, Wilmersdorf.
 Chemiker C. Lüdecke, Biebrich a. Rh.
 Dr. Richard Lüders, Berlin.
 Geh. Rat Prof. Dr. W. Marckwald, Berlin.
 Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn.
 Dr. Georg Meyerheim, Berlin.
 Prof. Dr. Otto Mohr, Berlin-Hermsdorf.
 Dr. W. Möller, Reinbeck-Wentorf.
 Direktor Dr. Martin Mugdan, Nürnberg.
 Dipl.-Ing. Peter Müller, Teutschental.
 Direktor Dr. Richard Müller, Eilenburg bei Leipzig.
 Dr. A. Neuburger, Berlin.
 Dr.-Ing. Martin W. Neufeld, Berlin.
 Dr. M. P. Neumann, Berlin.
 Prof. Dr. E. Noelting, Genf.
 Prof. Dr. Franz Novak, Wien.
 Gewerbeassessor Dr.-Ing. Karl Nugel, Berlin.
 Prof. Dr.-Ing. Paul Oberhoffer, Breslau.
 Prof. Dr. Johannes Paeßler, Freiberg i. S.
 Dr.-Ing. Josef Patek, Berlin.
 Dr. Peters, Berlin.
 Prof. Dr. Amé Pictet, Genf.
 Dr. Georg Pinkus, Berlin.
 Priv.-Doz. Obering. Dr. Marcello v. Pirani, Berlin.
 Dr. Wilhelm Pohl, Manchester.
 Dr.-Ing. O. Pütz, Tarnowitz (Ob.-Schlesien).
 Dr.-Ing. Karl Quasebart, Aachen.
 Dr. Hermann Rabe, Berlin-Charlottenburg.
 Geh. Rat Dr. F. Regelsberger, Berlin-Lichterfelde.
 Prof. Dr. Eugen Ristenpart, Chemnitz.
 Prof. Dr. W. A. Roth, Greifswald.
 Dr. Robert Rübenkamp, Dresden-Blasewitz.
 Prof. Dr. W. G. Ruppel, Höchst a. M.
 Prof. Dr. Franz Sachs, Berlin.
 Dr.-Ing. A. Sander, Darmstadt.
 Direktor Dr. Robert E. Schmidt, Elberfeld.
 Priv.-Doz. Dr. Josef Schmidt, Wien.
 Dr. Hans Schneider, Frankfurt a. M.
 Dr. Otto Schott, Heidelberg.
 Dr. Fritz Schrauth, Berlin.
 Dipl.-Ing. Ernst Schuchardt, Berlin-Friedenau.
 Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Eberswalde.
 Dr. L. Seidler, Leverkusen.
 Dr. Hermann Serger, Braunschweig.
 Direktor Dr. Ottokar Serpek, Paris.
 Dr. P. Siedler, Berlin-Zehlendorf.
 Dr. Wilhelm Siegmund, Wien.
 Dr.-Ing. Felix Singer, Selb (Bayern).
 Dr. Fritz Spitzer, Berlin.
 Prof. Dr. Hans Stockmeier, Nürnberg.
 Direktor W. G. Stolper, Teutschental.
 Dr. Albert Szameitat, Flörsheim a. M.
 Dr. Rudolf Taussig, Wien.
 Baurat Dipl.-Ing. Franz Paul Tillmetz, Fürth i. B.
 Priv.-Doz. Dr. W. Treadwell, Berlin.
 Dr. P. W. Uhlmann, Berlin.
 Prof. Dr. Fritz Ullmann, Berlin.
 Prof. Dr. Max von Unruh, Charlottenburg.
 Dr. Kurt Uttescher, Spandau.
 Prof. Dr. L. Vanino, München.
 Prof. Dr. I. H. Vogel, Berlin.
 Dr. August Voelker, Köln a. Rh.
 Dr.-Ing. Bruno Wäser, Breslau.
 Dr. Max Weger, Erkner bei Berlin.
 Dr. O. Weil, Essen a. Ruhr.
 Dr.-Ing. Ernst Weißhuhn†, Berlin.
 Ing.-Chem. Ludwig Wickop, Berlin-Wilmersdorf.
 Prof. Dr. W. Windisch, Berlin.
 Priv.-Doz. Dr. Fritz Wirth, Berlin.
 Dr. Ernst Wulfi, Hamburg.
 Dr. H. Wüstenfeld, Berlin-Neu-Finkenkrug.
 Prof. Dr. J. Zellner, Wien.
 Dr. F. Zernik, Berlin.
 Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen.
 Dr. Jos. Zubelen, Basel.

Abkürzungen.

<i>A.</i>	Liebigs Annalen	<i>B. H. R.</i>	Berg- und Hüttenmännische Rundschau
<i>A. ch.</i>	Ann. de Chimie et de Physique	<i>B. H. Ztg.</i>	Berg- und Hüttenmännische Zeitung
<i>A. ch. anal. appl.</i>	Annales de chimie analytique appliquée	<i>Bio. Z.</i>	Biochemische Zeitschrift
<i>AEG</i>	Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin	<i>Bio. Ztrbl.</i>	Biochemisches Zentralblatt
<i>Agfa</i>	Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin	<i>Bl.</i>	Bulletin d. l. Soc. chim. de France
<i>A. Inst. Past.</i>	Annales de l'Institut Pasteur	<i>Bl. Belgique</i>	Bulletin de l'Académie royale de Belgique
<i>Akad. W.</i>	Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akademie der Wissenschaften, Berlin	<i>Bl. du Froid.</i>	Bulletin Mensuel de l'Association International du Froid
<i>Am.</i>	American Chemical Journal	<i>Bl. Pétersbourg</i>	Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg
<i>A. Min.</i>	Ann. des Mines	<i>Bl. Sucre. & Dist.</i>	Bulletin de l'Assoc. des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie
<i>Am. Ph.</i>	American Journal of Pharmacie	<i>Boehringer</i>	C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof
<i>Am. Soc.</i>	Journal of the Americ. chem. Soc.	<i>Brandes</i>	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland
<i>Ann. Phys.</i>	Annalen der Physik	<i>Braunk.</i>	Die Braunkohle
<i>A. P.</i>	Amerikanisches Patent	<i>Cal.</i>	Calorien
<i>A. Ph.</i>	Archiv der Pharmazie	<i>Cassella</i>	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.
<i>A. ph. nat.</i>	Archives des sciences physiques et naturelles	<i>cbm</i>	Kubikmeter
<i>Ap. Z.</i>	Apothekerzeitung	<i>ccm</i>	Kubikzentimeter
<i>Arb. K. Ges.-Amt</i>	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt	<i>Ch. Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Arch. Glas & Ker.</i>	Arch. Physikal. Chem. des Glases und der keramischen Massen	<i>Ch. G.</i>	Chemical Gazette ed. by Francis
<i>Arch. Hyg.</i>	Archiv für Hygiene	<i>Ch. Ind.</i>	Die chemische Industrie
<i>Arch. Phot.</i>	Archiv für wissenschaftliche Photographie	<i>Ch. N.</i>	Chemical News
<i>Atm.</i>	Atmosphäre	<i>Ch. Rev. Fett- & Harz-I.</i>	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
<i>B.</i>	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	<i>Ch. Techn. Z.</i>	Allgemeine österreichische Chemiker- und Techniker-Zeitung
<i>Bamag</i>	Berlin - Anhaltische Maschinenbau A.-G.	<i>Ch. V.</i>	Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Stuttgart)
<i>BASF</i>	Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh.	<i>Ch. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Bayer</i>	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen	<i>Ch. Ztg.</i>	Chemiker-Zeitung
<i>B. D. Bot. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft	<i>Ch. Ztrbl.</i>	Chemisches Zentralblatt
<i>B. D. Pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft	<i>Ch. Ztschr.</i>	Chemische Zeitschrift
<i>B. D. V. öff. Ges.</i>	Berichte des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege	<i>Ciba</i>	Gesellschaft für chemische Industrie, Basel
<i>°Be.</i>	Grade Baumé	<i>Clayton</i>	The Clayton Aniline Comp. Limited in Clayton b. Manchester
<i>Beilstein</i>	Beilstein, Handbuch der organischen Chemie	<i>cm</i>	Zentimeter
<i>Bergh. J.</i>	Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch	<i>Colleg.</i>	Collegium
<i>Berl. klin. W.</i>	Berliner klinische Wochenschrift	<i>C. r.</i>	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences (Paris)
		<i>D</i>	Dichte (Spez. Gew.)

<i>D</i> ²⁰	Spez. Gew. bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	<i>Hyg. R.</i>	Hygienische Rundschau
<i>D. A. B.</i>	Deutsches Apothekerbuch, früher Pharmacopoea Germanica	<i>J.</i>	Jahresbericht der Chemie
<i>D. A. 5</i>	Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe	<i>J. A. Ch.</i>	Journal of the Analytical Chemistry (Amerika)
<i>Des.</i>	Desinfektion	<i>Jäger</i>	Carl Jäger, Anilinfarbenfabrik, Barmen
<i>D. Essig</i>	Deutsche Essigindustrie, Die	<i>J. Agr. Sc.</i>	Journal of Agriculture Science
<i>Dingler</i>	Dinglers Polytechnisches Journal	<i>Jahrb. Ph.</i>	Jahrbuch für praktische Pharmazie
<i>D. mediz. W.</i>	Deutsche medizinische Wochenschrift	<i>J. Ch. I.</i>	Journal of the Soc. of Chem. Industry
<i>D. P. a.</i>	Deutsche Patentanmeldung	<i>J. Ch. Ph.</i>	Journal de Chimie et de Physique
<i>D. R. P.</i>	Deutsches Patent	<i>J. Engin. Chem.</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry, The
<i>D. T. S.</i>	Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A. G., Charlottenburg	<i>J. G.</i>	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung
<i>Durand</i>	Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel	<i>J. Gaslight</i>	Journal of Gaslight and Water Supply
<i>dz</i>	Doppelzentner = 100 kg	<i>J. Landw.</i>	Journal für Landwirtschaft
<i>Eis & Kälte</i>	Eis- & Kälteindustrie	<i>J. Min.</i>	Jahrbuch für Mineralogie
<i>Electr.</i>	Electrician	<i>J. Ph.</i>	Journal de Pharmacie
<i>Electrochem.</i>	Electrochemical Industry	<i>J. Pharm. Ch.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie
<i>Electrochem. met. Ind.</i>	Electrochemical and metallurgical Industry	<i>J. Phys. Ch.</i>	Journal of Physical Chemistry
<i>Electr. Rev.</i>	Electrical Review	<i>J. pr. Ch.</i>	Journal für praktische Chemie
<i>Electr. W. a. E.</i>	Electrical World and Engineering	<i>Ir.</i>	Iron
<i>Elektrochem. Z.</i>	Elektrochemische Zeitschrift	<i>Ir. A.</i>	Iron Age
<i>El. Ztschr.</i>	Elektrotechnische Zeitschrift	<i>Ir. a. St. J.</i>	Journal of the Iron and Steel Institute
<i>E. M.</i>	Engineering and Mining Journal	<i>Ir. C. R.</i>	Iron and Coal Trades Review, The
<i>E. P.</i>	Englisches Patent	<i>Ir. M.</i>	Iron and Steel Magazine, The
<i>Farben Ztg.</i>	Farbenzeitung	<i>Ir. Tr. J.</i>	Iron Trade Journal
<i>Färb. Ztg.</i>	Färber-Zeitung	<i>J. russ. phys.-chem. Ges.</i>	Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft
<i>Fer.</i>	Ferrum	<i>Kalle</i>	Kalle & Co., Biebrich a. Rh.
<i>Flörsheim</i>	Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. Main	<i>Keram. R.</i>	Keramische Rundschau
<i>Fortschritte Ch. Phys.</i>	Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie	<i>kg</i>	Kilogramm
<i>F. P.</i>	Französisches Patent	<i>Kinzlberger</i>	Kinzlberger & Co., Prag
<i>Fr.</i>	Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie	<i>Knoll</i>	Knoll & Cie., Ludwigshafen a. Rh.
<i>Friedländer</i>	Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation	<i>Kolloid. Beih.</i>	Kolloidchemische Beihefte
<i>g</i>	Gramm	<i>konz.</i>	konzentriert
<i>G.</i>	Gazzetta chimica italiana	<i>Kp</i> ⁷⁶⁰	Siedepunkt bei 760 mm Druck
<i>Geigy</i>	Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel	<i>Kunstst.</i>	Kunststoffe
<i>Ges.</i>	Gesundheit, Zeitschrift für Städtehygiene	<i>KW</i>	Kilowatt
<i>Ges. Ing.</i>	Gesundheitsingenieur	<i>l</i>	Liter
<i>Gew. Mus.</i>	Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums Wien	<i>Landw. Jahrb.</i>	Landwirtschaftliche Jahrbücher
<i>Gew.-%</i>	Gewichtsprozent	<i>Leonhardt</i>	Farbwerk Mülheim vorm. A. Leonhardt & Co., Anilinfarben- und Chemische Fabrik, Mülheim a. M.
<i>Gew.-T.</i>	Gewichtsteil	<i>Levinstein</i>	Levinstein, Limited, Vale Works, Blackley near Manchester
<i>Gl.</i>	Glückauf	<i>Lunge-Berl</i>	Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, VI. Auflage.
<i>Griesheim</i>	Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. und Oehlerwerk in Offenbach a. M.	<i>Lyon</i>	Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes société anonyme, Lyon
<i>Gummi Ztg.</i>	Gummizeitung	<i>m</i>	Meter
<i>Heyden</i>	Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul b. Dresden	<i>M.</i>	Monatshefte für Chemie
<i>HK</i>	Hefner-Kerzen	<i>Merck</i>	E. Merck, Darmstadt
<i>hl</i>	Hektoliter	<i>Met.</i>	Metallurgie
<i>Holiday</i>	Read Holiday & Sons, Limited in Huddersfield	<i>Met. and Chem. Eng.</i>	Metallurgical and Chemical Engineering
		<i>Met. u. Erz</i>	Metall und Erz

<i>D. L. G.</i>	Mitteilungen der Deutschen Landwirtschafts - Gesellschaft	<i>PS</i>	Pferdestärke
<i>chw. Ztbl.</i>	Milligramm	<i>qcm</i>	Quadratcentimeter
<i>chw. Ztg.</i>	Milchwirtschaftliches Zentralblatt	<i>qm</i>	Quadratmeter
<i>illion. t.</i>	Millionen <i>t</i>	<i>qmm</i>	Quadratmillimeter
<i>ineral Ind.</i>	Mineral Industry	<i>R.</i>	Recueil d. trav. ch. d. Pays-Bas
<i>in. J.</i>	Mining Journal	<i>rac.</i>	racemisch
<i>itt. Materialpr.</i>	Mitteilungen des Materialprüfungsamtes in Groß-Lichterfelde	<i>Radium</i>	Radium, Le
<i>K.</i>	Medizinische Klinik	<i>Rev. g. Ch. p. et appl.</i>	Revue générale de Chimie pure et appliquée
<i>Kgl. Prüf. A.</i>	Mitteilungen der Kgl. Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung	<i>Rev. ind.</i>	Revue industrielle
<i>L. B.</i>	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.	<i>Rev. Métall.</i>	Revue de Métallurgie
<i>öhlau-Bucherer</i>	Millimeter	<i>Rep. Pharm.</i>	Repertorium der Pharmazie
<i>ol.</i>	R. Möhlau u. H. T. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum. Leipzig 1908.	<i>Riedel</i>	J. D. Riedel, A.-G. in Berlin
<i>Mol.-Gew.</i>	Molekül	<i>R. P.</i>	Russisches Patent
<i>Molk. Ztg.</i>	Molekulargewicht	<i>Sandoz</i>	Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co., Basel
<i>Mol.-Refr.</i>	Molkerei-Zeitung	<i>Scheideanstalt</i>	Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler in Frankfurt a. M.
<i>Monnet</i>	Molekularrefraktion	<i>Schering</i>	Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin
<i>M. Sc.</i>	Société chimique des usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons bei Lyon	<i>Schmelzp.</i>	Schmelzpunkt
<i>Münch. med. W.</i>	Moniteur Scientifique	<i>Schöllkopf</i>	Schöllkopf, Hartford & Hanna Co., Buffalo N. Y.
<i>N. A. ph. nat.</i>	Münchener mediz. Wochenschrift	<i>Schultz</i>	Farbstofftabellen von G. Schultz
<i>Nat. R.</i>	Archives de sciences physiques et naturelles, Nouvelle période	<i>Schw. P.</i>	Schweizerisches Patent
<i>N. J. Min.</i>	Naturwissenschaftliche Rundschau	<i>Schw. W. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Pharmazie
<i>Ö. P.</i>	Jahrbuch für Mineralogie. Neue Folge	<i>Seifens.</i>	Seifensieder-Zeitung
<i>opt.-akt.</i>	Österreichisches Patent	<i>Sil.</i>	American Journal of sciences and arts (Silliman)
<i>Öst. Ch. Ztg.</i>	optisch-aktiv	<i>Soc.</i>	Journal of the chem. Soc. of London
<i>Öst. Verein</i>	Österreichische Chemiker-Zeitung	<i>Spez. Gew.</i>	Spezifisches Gewicht
<i>Ö. Z. B. H.</i>	Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Werk Hruschau	<i>Sprechs.</i>	Sprechsaal, Der
<i>P.</i>	Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	<i>St. Denis</i>	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (Seine)
<i>P. A.</i>	Patentblatt	<i>St. u. E.</i>	Stahl und Eisen
<i>Papier Ztg.</i>	Poggendorfs Annalen	<i>t</i>	Tonne 1000 kg
<i>Petr.</i>	Papierzeitung	<i>t. Meer</i>	Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Ürdingen a. Rh.
<i>Ph. Belg.</i>	Petroleum	<i>Ton-Ind.</i>	Tonindustriezeitung
<i>Ph. Helvet.</i>	Pharmakopoea Belgica	<i>° Tr.</i>	Grade Tralles
<i>Phil. Trans.</i>	Pharmakopoea Helvetica	<i>Trans. A. I. M. E.</i>	Transactions of the American Institute of Mining Engineers
<i>Ph. P.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London	<i>° Tw.</i>	Grade Twaddle
<i>Phys. Z.</i>	Pharmazeutische Post	<i>V. B. G.</i>	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes
<i>Ph. Zentralh.</i>	Physikalische Zeitschrift	<i>Verein f. ch. I.</i>	Verein für chem. Industrie in Frankfurt a. M.
<i>Ph. Ztg.</i>	Pharmazeutische Zentralhalle	<i>Veröff. K. Ges.-Amt</i>	Veröffentlichungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin
<i>Proc. Chem. Soc.</i>	Pharmazeutische Zeitung	<i>V. öff. Ges.</i>	Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege
<i>Proc. R. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society	<i>Vol.</i>	Volumen
<i>%</i>	Proceedings of the Royal Society of London	<i>Vol.-Gew.</i>	Volumgewicht
<i>%</i>	Promille	<i>Vol.-%</i>	Volumprozent
<i>%ig</i>	Prozent	<i>Vol.-T.</i>	Volumteil
	prozentig	<i>W. Abw.</i>	Wasser und Abwasser
		<i>W. Brauerei</i>	Wochenschrift für Brauerei
		<i>W. E.</i>	Wärmeeinheiten
		<i>W. J.</i>	Wagners Jahresbericht
		<i>Wiener Akad. Ber.</i>	Wiener Akademischer Bericht
		<i>Winther</i>	Winther, Patente der organischen Chemie

W.S.	Wassersäule	Z. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen
Wulfg.	Farbenfabriken Wülfg., Dahl & Co., A.-G., Barmen	Z. ges. Ww.	Zeitschrift für die gesamte Wasserwirtschaft
Z. anal. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie	Z. Gewk.	Zeitschrift für Gewässerkunde
Z. angew. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie	Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische Chemie	Zimmer	Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Cie., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.
Z. Bel.	Zeitschrift für Beleuchtungs- wesen	Z. Instr.	Zeitschrift für Instrumenten- kunde
Z. B. H.	Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen	Z. Kälte	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
Z. B. H. Pr.	Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preußen	Z. Kohlensäure	Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie	Z. kompr. Gase	Zeitschrift für kompr. und verflüssigte Gase
Z. ch. App.	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde	Z. Med.-B.	Zeitschrift für Medizinal- beamte
Z. Ch. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide	Z. öff. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. Dampfkr.	Zeitschrift für Dampfkessel- und Dampfmaschinen- betrieb	Z. phys. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. D. I.	Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure	Z. physiol. Ch.	Zeitschrift für physiologische Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie	Z. pr. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie
Z. Elektrotechn.	Zeitschrift für Elektrotechnik	Z. Sch. Spr.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoff- wesen
Z. Farben	Zeitschrift für Farben- und Textilchemie	Ztrbl. allg. G.	Zentralblatt für allgemeine Gesundheitspflege
Z. Farbenind.	Zeitschrift für Farben- Industrie	Ztrbl. Bakt.	Zentralblatt f. Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten
Z. Färberei	Zeitschrift für Färberei und Druckerei	Zuck.-Ind.	Zeitschrift der Zucker- industrie
Z. f. Phot.	Zeitschrift für wissenschaft- liche Photographie, Photo- physik und Photochemie	Z. Unters. N. G.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genuß- mittel
Z. f. Sauerstoff u. Stick- stoff	Zeitschrift für Sauerstoff- und Stickstoffindustrie	Zus. P.	Zusatzpatent
Z. f. Spirit.	Zeitschrift für Spiritus- industrie		
Z. f. Warenkunde	Zeitschrift für allgemeine Warenkunde		

Druckfehler.

Bd. II, 755, Zeile 15 von unten statt „s. Blauholz Bd. II, 541“ ist zu setzen „s. Farbstoffe, pflanz- liche, unter Rotholz“.

„ II, 785, Spalte 4, Zeile 30 von unten ist Brasilien zu streichen.

„ III, 135, Zeile 1 von unten statt „Rotschutzfarben“ ist zu setzen „Rotschutzfarben“.

„ III, 498, Zeile 10 von unten ist der Name *Hugo Ditz* zu streichen.

„ IV, 479, Zeile 1 von unten ist der Name *Fr. Heinrich* zu streichen.

D.

(Fortsetzung.)

Diäthylamin s. Alkylamine (Bd. I, 259).

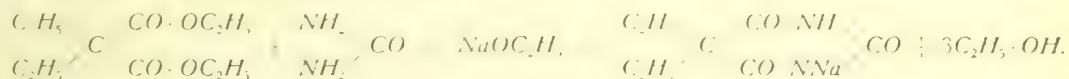
Diäthylanilin s. Bd. I, 445.

Diäthylbarbitursäure (*M. L. B.*), Veronal (*Bayer und Merck*), Malonal,

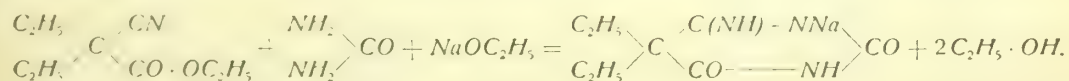
Diäthylmalonylharnstoff, Acidum diaethylbarbituricum *D. A. B.* 5, Urea diaethylmalonylica, ist ein weißes, krystallinisches, sublimierbares Pulver von bitterlichem Geschmack. Es löst sich in etwa 145 T. kaltem und in 12 T. siedendem Wasser. In Äther, Aceton, Essigester, warmem Alkohol und in Alkalien ist das Präparat leicht löslich, schwerer in Chloroform und in Eisessig. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer. *Schmelzp.* 191°.

Die wässrige Lösung der Diäthylbarbitursäure gibt auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure mit einigen Tropfen MILTONS Reagens einen weißen, gallertartigen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auflöst.

In sehr schlechter Ausbeute hatten bereits CONRAD und GUTHZEIT (*B.* 14, 1643 [1881]; 15, 2845 [1882]) den Körper durch Äthylierung von barbitursäurem Silber erhalten, während seine Synthese durch Kondensation von Diäthylmalonsäure mit Harnstoff nicht gelungen war (THORNE, *Soc.* 39, 545 [1881]). In technisch betriedigender Weise gelang die Darstellung erst nach einem von E. FISCHER und A. DIETHLY (*A.* 335, 334 [1904]; *Merck, D. R. P.* 146496) angegebenen Verfahren, welches auf der Einwirkung von Diäthylmalonsäureester auf Harnstoff bei Anwesenheit von Natriumalkoholat beruht. Hierbei entsteht zunächst das Natriumsalz des Veronals, das man dann mit Säure zerlegt:

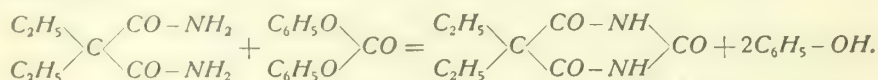


Zu einer abgekühlten Lösung von 32 T. Natrium (3 Atome) in 600 T. absolutem Alkohol fügt man 100 T. Diäthylmalonester (1 Mol.) und 40 T. fein gepulverten Harnstoff hinzu und löst diesen durch gelindes Erwärmen auf. Dann erhitzt man 4–5 Stunden im Autoklaven auf 100–110°. Nach dem Erkalten filtriert man das Natriumsalz des Veronals, das sich mit etwas Soda zusammen ausgeschieden hat, ab und erwärmt das Filtrat nochmals, um eine weitere Menge der Natriumverbindung zu erhalten. Diese wird darauf in wässriger Lösung mit Salzsäure zersetzt. Billiger gestaltet sich das Verfahren, wenn man den Diäthylmalonester durch Diäthylcyanessigester ersetzt; denn Malonester wird erst aus Cyanessigester gewonnen. Es bildet sich dann bei der Reaktion mit Harnstoff das Natriumsalz der Diäthyliminobarbitursäure:



Aus dem Salz erhält man leicht mittels Schwefelsäure oder Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak Veronal.

Nach einem prinzipiell verschiedenen Verfahren (A. EINHORN, *D. R. P.* 168553) arbeiten *M. L. B.* Sie lassen Kohlensäurephenylester (20 T.) auf Diäthylmalonamid (5 T.) einwirken:



Diese Körper setzen sich bei einer Temperatur von 200–220° unter Abspaltung von Phenol um. Man erhitzt so lange, bis alles Phenol abdestilliert ist, bringt das zurückbleibende Veronal mit Natronlauge in Lösung, filtriert unverändertes Diphenylcarbonat ab und fällt das Veronal aus der Lösung mit einer Säure aus.

Andere Darstellungsverfahren sind ohne Bedeutung geblieben. Veronal kann aus folgenden Verbindungen gewonnen werden:

- C-Monoalkylbarbitursäuren durch Alkylierung, *D. R. P.* 144432;
- Dialkylmalonsäureester, Harnstoff, Acylharnstoffen oder Alkylharnstoffen und Alkoholaten, Alkalimetallen, Alkaliamiden oder Dinatriumcyanamid, *D. R. P.* 146496, 147278, 147279, 147280, 178935;
- Dialkylmalonylchloriden und Harnstoff, *D. R. P.* 146949, vgl. *D. R. P.* 182764;
- Iminodiäthylbarbitursäure (Diäthyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin, *D. R. P.* 156384) mit Säuren, *D. R. P.* 156385;
- 2,4-Diimino-5-dialkyl-6-oxypyrimidinen mit Säuren, *D. R. P.* 158592, 162657, 168405 (158591), 180669;
- dialkylierten 2-Thio-4,6-dioxy-4-imino-6-oxypyrimidinen durch Oxydation, *D. R. P.* 162219, durch Mineralsäuren, *D. R. P.* 165649, durch Erhitzen mit organischen Säuren oder sauren Salzen, *D. R. P.* 172404;
- Dialkylthio-barbitursäuren durch Erhitzen mit Lösungen von Schwermetallsalzen, *D. R. P.* 170907;
- 5-Dialkyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidinen durch Säuren, dann durch Oxydation, *A. P.* 751724, durch Säuren allein, *D. R. P.* 173241;
- Dialkylmalonylchlorid und Biuret, *D. R. P.* 162220, aus Dialkylmalonester und Biuret oder Allophanester, *D. R. P.* 183857;
- Dialkylmalonylhaloiden durch Erhitzen mit Allophansäureestern, *D. R. P.* 177694;
- Dialkylmalonaminsäureester (*D. R. P.* 162280, 182045) und Harnstoff (Thioharnstoff oder Guanidin) *D. R. P.* 163200;
- Dialkylmalonaminsäureester mit Urethanen, *D. R. P.* 171294;
- Dialkylmalonyldiurethanen mit Metallalkoholaten, *D. R. P.* 171992, mit NH_3 oder organischen Basen, 172886, mit Alkalien oder Schwefelsäure, 172885, mit Kondensationsmitteln, *D. R. P.* 179946 (180424) durch Erhitzen für sich oder unter Zusatz von Kohlensäurederivaten wie Diphenylcarbonat und Harnstoff, *D. R. P.* 183628;
- Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern, *D. R. P.* 163136, 169406;
- Dialkylmalondiamiden und halbseitig veresterten Derivaten der Thiokohlensäure bzw. Kohlensäure, *D. R. P.* 168407;
- Diäthylmalonamid und Phosgen bei Temperaturen über 100°, *D. R. P.* 167332,
- Dialkylmalonamiden und Kohlensäurediarylethern oder Alkylkohlensäurediarylethern, *D. R. P.* 168553,
- Cyandialkylacetylharnstoffen mit konz. Säuren, *D. R. P.* 165225;
- 5-Dialkyl-4,6-diamino-2-oxo- (D. R. P. 166448) bzw. -4,6-triaminopyrimidinen (*D. R. P.* 165692), (Di- und Triiminoalkylbarbitursäuren) mit wässrigen Säuren, *D. R. P.* 165693;
- Pyrimidinderivaten, erhalten durch alkalische Kondensation von dialkylierten Cyanessigestern, Malonestern oder Malonitrilen mit Dicyandiamid oder Guanylharnstoff, d. i. aus 5-Dialkyl-2-cyanimino-4-imino-6-oxypyrimidinen, 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-dioxy-4-imino-6-oxypyrimidinen oder 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-diiminopyrimidinen u. s. w. (*D. R. P.* 158591, 170586), durch Behandeln mit Säuren, *D. R. P.* 165223, 180119;
- CC-Dialkyl-2-arylimino- und -2-arylhydrazinobarbitursäuren durch Erhitzen mit Mineralsäuren, *D. R. P.* 166266, 172979;
- CC-Dialkylmono-, -di-, triiminobarbitursäuren oder deren in der 2-Iminogruppe durch Cyan bzw. Alkyl substituierten Derivaten mit Alkylnitriten, *D. R. P.* 175592;
- Guanyldiäthylbarbitursäure aus Diäthylmalonsäureester und Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) mit Säuren, *D. R. P.* 171147;
- Dialkylmalonursäureamiden durch Erhitzen mit konz. Säuren, *D. R. P.* 174178;
- s. *A.* 335, 334; 336, 345; *Ch. Ztrbl.* 1904, II, 1380, 1713;
- Diäthylmalonester, Harnstoff und Dinatriumcyanamid, *D. R. P.* 178935;
- 5-Diäthyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin mit 50%iger Schwefelsäure, *D. R. P.* 180669;
- Diäthylmalonester und Guanylharnstoff, *D. R. P.* 187990;
- Diäthylmalonylguanidin, *D. R. P.* 189076;
- Diäthylmalonsäuretetraalkyldiureiden mittels saurer Kondensationsmittel, *D. R. P.* 193446;
- Diäthylmalonylguanidin mittels Mineralsäure, *D. R. P.* 201244;
- Diäthylmalonylhalogeniden und Isoharnstoffalkyläthern, *D. R. P.* 249907.

Veronal ist eines unserer besten Hypnotica. Seine Wirkung wurde von E. FISCHER und J. v. MERING entdeckt (Ther. d. Gegenw. 1903, Nr. 3). Die gebräuchliche Dosis beträgt 0,25—0,5 g. Bei längerem Gebrauch kann Gewöhnung an das Mittel eintreten (Veronalismus!). Auch Vergiftungen sind öfter beobachtet worden; sie verlaufen unter den Erscheinungen eines narkotischen Giftes und müssen symptomatisch behandelt werden.

Im Organismus wird Diäthylbarbitursäure nicht verändert und zu ca. 70% durch den Harn bald wieder ausgeschieden. Über den Nachweis bzw. über die Isolierung aus dem Urin s. MOLLE und KLEIST, A. Ph. 1904, 201 ff.

Das Natriumsalz der Diäthylbarbitursäure wurde auf Veranlassung von STEINITZ 1908 unter dem Namen Medinal (*Schering*) in den Arzneischatz eingeführt. Identisch damit sind Veronalnatrium (*Merck* und *Bayer*) sowie Natrium diaethylbarbituricum „Höchst“ (*M. L. B.*). Das Präparat ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das zum Unterschied von der Diäthylbarbitursäure bereits in kaltem Wasser zu 20% löslich ist. Die Lösung reagiert alkalisch. Die reine Substanz schmeckt erheblich bitterer als Diäthylbarbitursäure, in verdünnter wässriger Lösung dagegen wesentlich angenehmer. Dosierung im allgemeinen die gleiche wie bei Diäthylbarbitursäure.

Analoga der Diäthylbarbitursäure, die arzneiliche Bedeutung erlangten, sind die Dipropylbarbitursäure (s. d.) oder Proponal, die Phenyläthylbarbitursäure (s. Luminal) und die Diallylbarbitursäure (s. Dial). Vgl. auch Diogenal und Chineonal (Chinin-Veronal). Zernik.

Diäthylidiphenylharnstoff s. Centralit (Bd. III, 337) und Harnstoff.

Diäthylsulfat, $(C_2H_5)_2SO_4$, ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl, das bei $-24,5^\circ$ erstarrt (cf. Bd. I, 263) und von C. M. WETHERILL (A. 66, 117 [1848]) entdeckt wurde. Diäthylsulfat ist giftig und muß mindestens ebenso vorsichtig wie das niedrigere Homologe behandelt werden.

Zur Darstellung destilliert man Äthylschwefelsäure (*Merck*, D. R. P. 133542) oder besser ihr trockenes Natriumsalz (L. LILIENFELD, D. R. P. 272339) im Vakuum.

4 kg Salz werden für sich allein oder gemischt mit der halben Menge Natriumsulfat unter Rühren erhitzt. Das Destillat wird mit kaltem Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Man trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und destilliert das Chloroform ab. Der Rückstand beträgt 1720 bis 1870 g, d. s. 83–90% der Theorie an reinem Diäthylsulfat. Dieses Verfahren ist zurzeit das beste.

Diäthylsulfat dient als Äthylierungsmittel, jedoch nur in geringem Umfang (vgl. Bd. I, 263). G. Cohn.

Diatomit ist eine aus Kieselgur dargestellte hochporöse Masse, die zu Steinen von beliebiger Gestalt geformt wird und als Wärmeschutzmittel dient.

Diazanil-Farbstoffe (*M. L. B.*) sind Entwicklungsfarbstoffe vom Charakter der Diaminogenfarbstoffe (*Cassella*). Hierhin gehören:

Diazanilblau BB, gleich Diaminogenblau BB (Bd. III, 779); Diazanilbordeaux B, 1914, mit Hydrosulfit weiß ätzbar; Diazanilrosa B; Diazanilscharlach B, 6B, G, 1909; Diazanilschwarz B und D, 1909. Ristenpart.

Diazellose (CHEM. FABRIK HELFENBERG), aus Agar-Agar gewonnene Hemicellulose, im wesentlichen aus Galaktan bestehend.

Hellgelbes Pulver von neutraler Reaktion, in Wasser löslich zu einer braunen, klebrigen, nach Malz riechenden und schmeckenden Flüssigkeit. 1908 empfohlen als Diäteticum bei Diabetes, das, trotzdem es größtenteils als Galaktose, also als Kohlenhydrat zur Resorption gelangt, auch in schweren Fällen von Diabetes vertragen werden soll. Hat sich nicht eingeführt. Zernik.

Diazin-Farbstoffe (*Kalle*), 1894, sind Safranin-azo-Farbstoffe, die tannierte Baumwolle gut waschecht anfärben. Hierhin gehören:

Diazinblau (Kalle), Benzamin (Bd. II, 501), 1891 von Jellé's erfunden, ist der basische Monoazofarbstoff aus diazotiertem Safranin und β -Naphthol. *D. R. P.* 61692 (FRIEDLÄNDER 3, 794; 4, 805, 806; 5, 534). Färbt auf tannierte Baumwolle ein Indigoblau von guter Licht- und Waschechtheit. Die direkte Färbung ist mäßig echt, kann aber durch Nachbehandeln mit Tannin und Brechweinstein verbessert werden. Reduktionsätzen lassen Rot entstehen; Chlorat ätzt weiß.

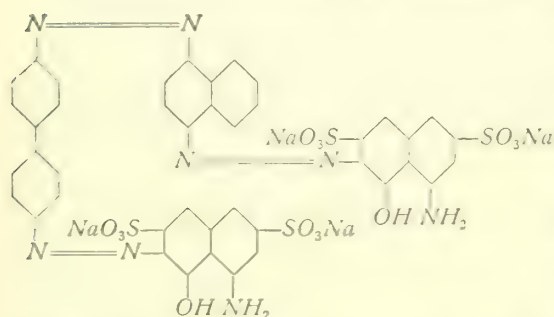
Diazingrün S, mit Dimethylanilin und

Diazinschwarz mit Phenol als Diazokomponente. *D. R. P.* 95668 (Friedländer 4, 805). Die Diazinfarben sind außer dem Grün gut lichtecht. Ristenpart.

Diazo-Farbstoffe (Bayer) sind Entwicklungsfarbstoffe vom Charakter der Diaminazo- und Diaminogenfarbstoffe (Cassella). Hierhin gehören:

Diazoblau B und R, 1911, säurekochecht, mit Hydrosulfit ätzbar.

Diazoblauschwarz RS, 1892 von ULRICH und BAMANN erfunden; es ist der



Trisazofarbstoff aus Benzidin und 1 Mol. α -Naphthylamin, alkalisch gekuppelt mit 2 Mol. H-Säure. Graues Pulver.

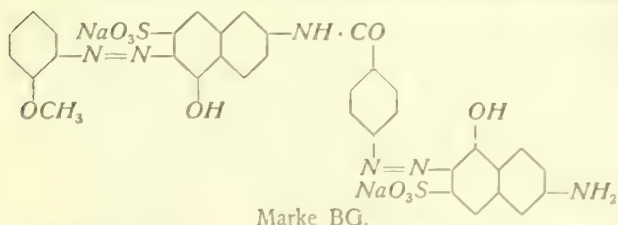
Diazabordeaux AB; Diazo-braun G, R, V; die Marken 3 G und NR, 1911, und 3 R, 3 RB und 6 G, 1912, lassen sich mit Entwickler H (m-Phenylendiamin), 3 G, 3 R und 6 G auch mit Entwickler Z (Phenylmethylpyrazolon) entwickeln. In letzterem Falle

erhält man ein volles rotstichiges Gelb. Die Färbungen sind alkali-, essigsäure-, wasch- und reibeecht, ätzbar mit Rongalit C, die Marke 3 G auch mit Zinkstaub und Chlorat, 6 G auch mit Zinkstaub und Zinnsalz. Die Farbstoffe sind nicht empfindlich gegen Metalle, eignen sich auch für Seide und für die Apparetefärberei.

Diazobrillantgrün 3 G, 1913, auch für Apparetefärberei, Seide, Halbwolle und Halbseide; mit Rongalit CL ätzbar.

Diazobrillantorange G, GR extra, 1907, GE extra, 1911, und 5 G, 1913; sie werden mit β -Naphthol entwickelt, sind nicht metallempfindlich und für die Apparetefärberei geeignet.

Diazobrillantscharlach 5 BL und PR extra, 1908; BA und 3 BA extra, 1910;



BG extra, 1911; Disazo-Farbstoffe aus o-Anisidin und p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure, gekuppelt mit J-Säure bzw. deren Amino-aryl oder -acidyl-abkömmlingen. *D. R. P.* 204102, 205661, 205666 (M. L. B.) (Fried-

länder 9, 393, 394, 398). Die Marke ROD dient für Baumwolldruck und ist mit Rongalit C, besonders mit Rongalit C-Leukotrop W rein weiß ätzbar. Die Marken SB, S 4 B, S 8 B, 1914, geben klare Scharlachöne, mercerisierrecht und auch für Halbwolle, Halbseide und Kunstseide geeignet.

Diazobrillantschwarz B, R ist Baumwollrot 6 B (Ciba) (Bd. II, 203) bzw. Benzopurpurin 6 B (Bayer), auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt.

Diazodunkelblau 3 B.

Diazoechtschwarz V extra und MG, 1909, liefern mit Entwickler A (β -Naphthol) ein Dunkelblau, mit H (m-Phenylendiamin) ein Blauschwarz; letztere Färbung ist auch überfärberecht. Nachkupfern erhöht die Lichtechtheit. Mit Rongalit erzielt man eine gute Weißätzung.

Diazogelb R, 1911, liefert mit Entwickler Z (Phenylmethylpyrazolon) ein Goldgelb von guter Wasch-, Säure-, Überfärbe- und Reibechtheit.

Diazogeranin B extra, 1908, liefert koch- und überfärberechte Rosa.

Diazoindigoblau 3 RL, 1910, 4 GL, 1911; sie sind wasch-, säure-, licht- und überfärberecht, nicht metallempfindlich, mit Rongalit ätzbar und auch für Seide geeignet.

Diazomarineblau B, G und R liefern mit β -Naphthol ein grünliches Blau, mit m-Toluylendiamin ein Blauschwarz.

Diazoolive G, 1910, der Trisazofarbstoff aus Benzidin, Salicylsäure und 1,8-Aminonaphtholsulfosaure, gekuppelt mit p-Phenylendiamin, wasch- und überfärberecht, letzteres besonders mit Entwickler H (m-Phenylendiamin); nicht metallempfindlich und mit Rongalit ätzbar.

Diazoorange (Griesheim), liefert diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt ein Rotbraun.

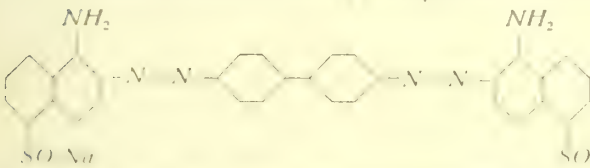
Ristenpart.

Diazoreinblau B und 3 G, 1909, 3 GL, 1910, waschecht und leicht ätzbar, 3 GL besonders lichtecht.

Diazorotblau 3 R, liefert, mit β -Naphthol entwickelt, ein billiges Blau.

Diazorubin B.

Diazoschwarz BHN, entspricht Azidinschwarz BHN (Bd. II, 66); B ist der Disazo-Farbstoff aus Benzidin und 2 Mol. 1-Naphthylamin-5-sulfosaure; schwarzes Pulver, gibt ein waschechtes Schwarz. Verwandt sind die Marken OB und OT, 1910, und O 2 G, 1912, die nicht metallempfindlich und leicht ätzbar sind.



Disazo-Farbstoff aus Benzidin und 2 Mol. 1-Naphthylamin-5-sulfosaure; schwarzes Pulver, gibt ein waschechtes Schwarz. Verwandt sind die Marken OB und OT,

1910, und O 2 G, 1912, die nicht metallempfindlich und leicht ätzbar sind. *Ristenpart.*

Diazogen-Farbstoffe (Jäger) sind Entwicklungsfarbstoffe vom Charakter der Diaminazo- und Diaminogenfarbstoffe (Cassella). Hierhin gehören:

Diazogenblau NAC, 1912, mit Zinnsalz und Hydrosulfit ätzbar.

Diazogenbordeaux und BG, 1909, säureecht und für Apparatefärberei geeignet.

Diazogenbraun D, 1909, mit β -Naphthol oder Diamin CJ entwickelt, säure- und überfärberecht, auch wasch-, walk- und alkaliecht. Durch Nachkupfern lichtechter. Mit 2–3% Farbstoff erzielt man bereits ein tiefes Braun.

Diazogengrün, 1913, mit den verschiedensten Entwicklern nachzubehandeln.

Diazogenkorinth G, 1909, säureecht und für Apparatefärberei geeignet.

Diazogenorange G und R, 1909, mit β -Naphthol entwickelt, säure- und überfärberecht, auch wasch-, walk- und alkaliecht.

Diazogenrot A und B, 1909, mit β -Naphthol entwickelt, billiger Ersatz für Türkischrot in einzelnen Fällen; auch für Apparatefärberei geeignet.

Diazogenscharlach R, 1909, mit β -Naphthol entwickelt, wasch-, walk-, alkali- und säureecht.

Diazogenschwarz DE, 1909, mit Diamin CJ und Resorcin entwickelt, billig, wasch- und säureecht und für die Apparatefärberei geeignet; OT und V, 1912, mit β -Naphthol oder Diamin CJ entwickelt, wasch-, walk- und überfärberecht; mit Hydrosulfit ätzbar und nicht metallempfindlich.

Ristenpart.

Diazolicht-Farbstoffe (*Bayer*) sind durch hervorragende Lichtechtheit ausgezeichnet. Hierher gehören:

Diazolichtbordeaux BL, 1911, für Buntwebereizwecke, Apparatefärberei und wegen seiner Beständigkeit gegen konz. Natronlauge für Kreponartikel geeignet. Mit Rongalit C ätzbar.

Diazolichtgelb G, 2 G, 1911 und 1912, der Farbstoff aus p, p-Diaminodiphenylharnstoffdisulfosäure und 2 Mol. p-Aminobenzoylchlorid (Formel s. Bd. II, 105) gibt mit Entwickler Z (Methylphenylpyrazolon) ein klares, waschechtes und nicht metallempfindliches Gelb.

Diazolichtgrün BL, 1911, der Trisazo-Farbstoff aus 1,4-Diaminonaphthalinsulfosäure, 1-Naphthylamin-7-sulfosäure (Cleve), 2,8-Aminonaphthol-6-sulfosäure und Methylketol, und GF, 1913; ersteres gibt mit Entwickler A (β-Naphthol), letzteres mit Entwickler Z (Phenylmethylpyrazolon) lebhaft waschechte Grün, die mit Rongalit C weiß ätzbar sind.

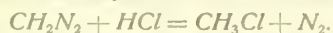
Diazolichtrot 7 BL, 1910, 5 BL, 1912, geben waschechte Rot auch auf Seide. Die Färbungen auf Baumwolle sind mit Rongalit weiß ätzbar.

Diazolichtscharlach BL, 1913, auch für Seide und Kunstseide, für die Apparatefärberei geeignet und gut ätzbar mit Rongalit und Zinkstaub.

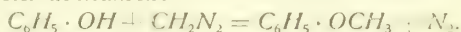
Diazolichtviolett BL, 1910, und 3 BL, 1911, geben waschechte Heliotrop- und Fliedertöne, auch auf Seide, die nicht metallempfindlich sind. BL ist mit Rongalit weiß ätzbar; 3 BL ist natronlaugebeständig und eignet sich für Kreponartikel. *Ristenpart.*

Diazomethan, Azomethylen, $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, von H. v. PECHMANN 1894 (*B.* 27, 1888; 28, 855 [1895]; 31, 2640 [1898]) entdeckt, ist der einfachste und typische Vertreter der aliphatischen Diazoverbindungen. Es ist ein gelbes, äußerst giftiges Gas, das sich im Kältegemisch zu einer tiefgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten läßt. Sie siedet bei -24 bis -23° und erstarrt bei -145° zu einer schwach gelben Krystallmasse (H. STAUDINGER und O. KUPFER, *B.* 45, 501 [1912]).

Diazomethan bleicht Kork. Während es als Gas und Flüssigkeit äußerst explosiv ist, ist es in ätherischer Lösung, deren man sich meist zur Ausführung von Reaktionen bedient, ungefährlich und relativ beständig. Gegen zahlreiche Reagenzien verhält es sich wie eine aromatische Diazoverbindung, indem es seinen Stickstoff völlig als Gas abspaltet. Neben diesem liefert es bei der Einwirkung von Salzsäure Methylchlorid:



Mit Diazomethan kann man Amine und Phenole in Methylderivate, anorganische und organische Säuren glatt in ihre Methylester überführen:



Ausgezeichnet ist die Verbindung ferner durch ihre Fähigkeit, sich mit Substanzen ungesättigter Natur zu kondensieren, so mit Acetylen zu Pyrazol (H. v. PECHMANN, *B.* 31, 2950 [1898]), mit Äthylen zu Pyrazolin.

Diazomethan entsteht bei Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf die ätherische Lösung von Nitrosomethylurethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, in einer Ausbeute von 50% der Theorie. Als Zwischenprodukt ist methyl diazosaures Kalium, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OK}$, anzunehmen, das durch Wasser zersetzt wird:



Deshalb wird die Ausbeute wesentlich besser, wenn man erst das Zwischenprodukt isoliert und es bei Anwesenheit von Äther vorsichtig mit Wasser behandelt, also ohne Alkohol arbeitet (A. HANTZSCH und M. LEHMANN, *B.* 35, 897 [1902]). Billiger und einfacher trotz geringerer Ausbeute (ca. 25%) erhält man Diazomethan aus Hydrazin, das man mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge in Reaktion bringt (H. STAUDINGER und O. KUPFER, *B.* 45, 505 [1912]). Das Gas wird zweckmäßig in Äther aufgefangen.

Zur Gehaltsbestimmung einer ätherischen Lösung bedient man sich am besten einer organischen Säure, wie p-Nitrobenzoesäure, von der man eine bestimmte überschüssige Menge anwendet. Die Säure geht in den Methylester über. Nach Vollendung der Veresterung verdünnt man mit Wasser und titriert die unverbundene Säure mit n_{10}^20 -Barytwasser (F. K. MARSHALL JUN. und S. F. ACREE, *B.* 43, 2323 [1910]).

Diazomethan dient zur Herstellung wissenschaftlicher Präparate, namentlich als Methylierungsmittel (z. B. von Kodein aus Morphin). Als solches hat es vor anderen den Vorteil, daß es schon in der Kälte reagiert. Deshalb hat man bei seiner Anwendung Umlagerungen nicht zu befürchten und benutzt es gern zur Konstitutionsbestimmung tautomer Verbindungen. *G. Cohn.*

Diazophenyl-Farbstoffe (*Geigy*) sind Entwicklungsfarbstoffe vom Charakter der Diaminazofarbstoffe (*Cassella*). Hierhin gehören **Diazophenylblau** B, 2B, G, 2R und **Diazophenylschwarz** L, 1913; letzteres gibt mit β -Naphthol ein waschrechtes Dunkelblau, mit Toluylendiamin ein Tiefschwarz, die lichtecht und mit Hydrosulfit ätzbar sind.

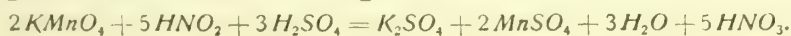
Ristenpart.

Diazotieren nennt man die Operation, mittels deren man die NH_2 -Gruppe eines aromatischen Amins durch den Komplex N_2Cl (N_2-ONO_2 etc.) ersetzt. Sie wird zur Herstellung von Azofarbstoffen (Bd. II, 84) und wissenschaftlichen Präparaten (s. Diazoverbindungen) vorgenommen. Theorie, Geschichte und Bedeutung des Prozesses möge in den zitierten Artikeln nachgelesen werden. An dieser Stelle wird ausschließlich die Technik des Verfahrens behandelt.

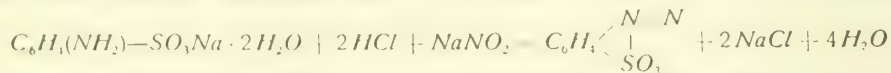
Im allgemeinen verwendet man zur Gewinnung von Farbstoffen nur wässrige Lösungen bzw. Suspensionen der Diazoniumverbindungen. Da aber ihre Herstellung dem Färber und Drucker, der Azofarbstoffe häufig auf der Faser erzeugt, nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitet, so ist man hie und da dazu übergegangen, Diazoniumsalze in fester, haltbarer Form zu bereiten. Die Diazotierung auf der Faser ist unter Druckerei und Färberei beschrieben.

1. Herstellung einer Diazoniumlösung. Die vom Entdecker der Diazoverbindungen, PETER GRIESS, ursprünglich angewendete salpetrige Säure kommt technisch sehr selten zur Verwendung. Statt ihrer benutzt man nach MARTIUS' Vorschlag (cf. V. MEYER und G. AMBÜHL, *B.* 8, 1073 [1875]) Natriumnitrit, das man auf die saure Lösung des Amins einwirken läßt. Dieses wird gewöhnlich in ca. 10 T. Wasser suspendiert und mit $2\frac{1}{2}$ –3 Äquivalent Salzsäure, seltener Schwefelsäure in Lösung gebracht. Bei unlöslichen Aminen oder ihren Derivaten (Sulfosäuren) genügt auch eine Suspension. Zu der Flüssigkeit läßt man die berechnete Menge (1 Mol. $NaNO_2$ auf 1 NH_2) zulaufen. Die Diazotierung ist vollendet, wenn eine Probe der Lösung Jodkaliumstärkepapier auch noch nach einigem Stehen bläut. Bei leicht löslichen Aminen verläuft die Reaktion fast momentan (*Friedländer I*, 542); bei suspendierten erfordert sie aber mehrere Stunden zur Vollendung. Um schwer lösliche Körper, wie Sulfanilsäure oder Naphthionsäure, in feinste Verteilung, wie sie zur schnellsten Durchführung des Prozesses notwendig ist, zu bringen, löst man sie in verdünnter Alkalilauge und fällt sie mit Salzsäure wieder aus. Da Diazoniumsalzlösungen durch Wärme mehr oder weniger leicht zersetzt werden, so ist meist sorgfältige Kühlung, die von außen oder innen erfolgen kann, notwendig. Als Temperaturoptimum für die Diazotierung des Anilins, der Toluidine und des p-Aminoacetanilids ist 0–2° zu betrachten, während die Naphthylamine, Nitriline, Benzidin Tolidin und Dianisidin zweckmäßig bei ca. 10° manche Basen bei noch höherer Temperatur diazotiert werden (CAIN und THORPE, *The synthetic Dyestuffs*, 1905, 226). Die Fabrikation ist die denkbar einfachste. In einem Holzfaß wird die Nitritlösung hergestellt. Man läßt sie mittels eines Hebers in ein tiefer stehendes Faß fließen, in dem sich die Lösung resp. Suspension des Amins befindet. Ein Rührwerk sorgt für schnelle Vermischung. Als Beispiel sei die Gewinnung einer Lösung von Diphenyltetrazoniumchlorid angeführt: 180 T. Benzidinbase werden mittels 200 Vol.-T. Salzsäure (22° Bé.) in 1000 T. kochendem Wasser gelöst. Man läßt langsam abkühlen, versetzt mit 2000 T. Eis und 340 Vol.-T. Salzsäure und läßt 520 Vol.-T. Nitritlösung (290:1000) hinzulaufen.

Das technische Natriumnitrit ist ca. 95–98% ig. Zur Diazotierung genügt es meist, wenn man sein Mol.-Gew. statt mit 69 mit 72 ansetzt. Zur genauen Gehaltsbestimmung muß man es mit Permanganat titrieren:



Noch zweckmäßiger, weil den Verhältnissen der Technik entsprechend, ist es, die Diazotierung von Sulfanilsäure, welche absolut quantitativ verläuft, zur Ermittlung des Nitritgehalts zu verwenden. Man löst eine genau gewogene Menge (ca. 2 g) reines krystallisiertes sulfanilsaures Natrium in 350 T. Wasser, fügt 10 *ccm* Salzsäure und so lange Nitritlösung hinzu, daß Jodkaliumstärkepapier gerade und bleibend gebläut wird. Alsdann berechnet sich der Gehalt des Nitrits nach der Gleichung:



(W. VAUBEL, Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen, 1902, II, 251).

Bariumnitrit, welches vor dem Natriumnitrit den Vorzug hat, daß es trotz enormer Löslichkeit nicht hygroskopisch ist und, falls man es in schwefelsaurer Lösung anwendet, eine von anorganischen Salzen freie Diazoniumlösung liefert, wird technisch nicht angewendet (O. N. WITT und LUDWIG, *B.* **36**, 741 [1903]; **37**, 382 [1904]).

Das hier geschilderte Diazotierungsverfahren muß in vielen Fällen modifiziert werden, um quantitative Ausbeuten zu erzielen und Nebenreaktionen zu vermeiden. Manche Amine neigen dazu, sich mit ihrer Diazoniumverbindung zu einem Diazaminokörper zu vereinigen. Diese sekundäre Reaktion wird durch größere Säuremenge und durch sehr schnellen Zusatz des ganzen Nitritquantums – ev. in fester Form – gehindert. So wird die Diazotierung des p-Nitranilins nach *M. L. B.* (Kurzer Ratgeber, S. 142) zweckmäßig wie folgt vorgenommen:

14 T. p-Nitranilin werden in 60 *Vol.-T.* kochendem Wasser und 22 *Vol.-T.* Salzsäure (35%) gelöst. Man kühlt unter gutem Rühren ab, fügt 100–150 T. zerklopftes Eis hinzu und läßt 26 *Vol.-T.* Nitritlösung (29:100) sehr schnell hinzulaufen oder trägt das Nitrit als solches ein.

Bei Verwendung schwächerer Basen muß die Konzentration der Säure noch größer sein. Man ist deshalb manchmal genötigt, mit Nitrosylschwefelsäure oder einer Lösung von Nitrit in *konz.* Schwefelsäure zu arbeiten. So verrühren *M. L. B.*, (*D. R. P.* 241985) 112 T. 1-Aminoanthrachinon in 375 T. Monohydrat, tragen bei 0° 40 T. pulverisiertes Nitrit ein und rühren kurze Zeit. Durch Zusatz von Eis wird die Diazoverbindung als Niederschlag abgeschieden. Dieselbe Arbeitsweise ist nötig, wenn man die Diazoverbindungen später eingreifenden Operationen (Nitrieren etc.) unterwerfen will. Man löst beispielsweise (*M. L. B.*, *D. R. P.* 224387) 23 kg 1-Aminonaphthalin-5-sulfosäure in 200 kg *konz.* Schwefelsäure und fügt bei ca. 10° 13 kg Nitrosylschwefelsäure, gelöst in ca. 50 kg *konz.* Schwefelsäure, hinzu. Man rührt noch einige Stunden bei 10–20° und kann dann die Lösung der Diazoniumverbindung direkt nitrieren. Besonders angebracht ist die Verwendung stark *konz.* Säure, wenn am Benzolkern mehrere negative Gruppen haften, wie im Dinitro-p-toluidin (A. CLAUS und C. BEYSEN, *A.* **266**, 224 [1891]), die die Basizität stark schwächen, zumal wenn sie der *NH*₂-Gruppe benachbart sind.

Nach einem von O. N. WITT (*B.* **42**, 2953 [1909]; *D. P. a. W.* 28063 [1907]) angegebenen Diazotierungsverfahren verwendet man als Lösungsmittel sehr schwach basischer Amine wie des Dinitranilins oder 2,6-Dichlor-p-nitranilins hochkonzentrierte Salpetersäure und erzeugt die nötige salpetrige Säure durch Reduktion dieser Säure mittels Kaliumpyrosulfats (Kaliummetabisulfits), *K*₂*S*₂*O*₆. Die Methode ist ohne technischen Wert.

Vielfach ist es vorzuziehen, die Base mit dem Nitrit zusammen – gelöst oder in Pastenform – in die verdünnte Säure hineinzubringen. Einige technisch wichtige Beispiele: Man mischt in einem Bottich 50 kg Salzsäure (12° *Bé.*), Eis und Wasser, so daß das Gesamtvolumen 175 l beträgt. Andererseits rührt man 14 kg p-Nitranilin mit einer Lösung von 7 kg Nitrit in 28 l Wasser an und läßt diese Mischung unter Umrühren in die Salzsäure einfließen. Dann rührt man noch ca. ½ Stunde. Ganz analog verfährt man mit o-Nitrophenetidin (*M. L. B.*, *D. R. P.* 64510) 2,1 kg p-Aminoazobenzol, 750 g Nitrit und 5 l Wasser werden zusammen feinst vermahlen. Die Paste wird in eine 25° warme Lösung von 4 l Salzsäure (22° *Bé.*) und 13 l Wasser eingetragen. Es entsteht eine klare Lösung des

Diazoniumsalzes. Eine Lösung von 100 kg Primulin (Clayton, *D. R. P.* 51331) und 10 kg Nitrit in 3000 l Wasser läßt man allmählich zu einer eisgekühlten Mischung von 130 kg Salzsäure (1,16) und 1000 l Wasser fließen. Eine Mischung von 600 l Wasser und 55 kg Salzsäure wird durch Eiszusatz auf 0° abgekühlt. Zu der Flüssigkeit läßt man eine 0° kalte Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin und 10,4 kg Nitrit in 5000 l Wasser zufließen (W. EPSTEIN, *D. R. P.* 103660; s. auch unten).

Auch das umgekehrte Verfahren, das Amin in die Lösung von Nitrit in Säure, also in einen Überschuß von salpetriger Säure zu bringen, ist manchmal von Vorteil, so, wenn die Diazoniumverbindung mit überschüssigem Amin rasch zu Farbstoffen kuppelt. Am ausgeprägtesten ist diese Neigung bei dem m-Phenylendiamin, das in Bismarckbraun übergeht. Man verdünnt 80 Vol.-T. rauchender Salzsäure mit der 5fachen Menge Eis und fügt eine kalte Lösung von 15 T. Nitrit hinzu. In die Mischung läßt man eine angesäuerte Lösung von 9 T. Phenylendiamin-chlorhydrat rasch unter Umrühren einlaufen (E. TÄUBER und F. WALDEN, *B.* 30, 2901 [1897]; A. HANTZSCH und H. BORGHAS, *B.* 30, 93 [1897]). Ebenso verfährt man bei der Diazotierung von 1,2,4-Toluyldiamin (W. EPSTEIN, *D. R. P.* 103685) und Chlor-m-phenylendiamin.

o-Diamine geben überhaupt keine Tetrazoverbindungen, p-Phenylendiamin gibt ein Gemisch (*M. L. B.*, *D. R. P.* 128619) von Di- und Tetrazoverbindung (R. NIETZKI, *B.* 17, 1352 [1894]; P. GRIESS, *B.* 19, 319 [1886]). Will man letztere rein erhalten, so muß man von der Diazoniumverbindung des p-Nitranilins oder p-Aminoacetanilids ausgehen, in ersterer durch Reduktion, in letzterer durch Abspaltung des Acetyls (*BASF*, *D. R. P.* 205037) die Aminogruppe erzeugen und die erhaltene Base erneut diazotieren. Nitro-p-phenylendiamin läßt sich auch mit überschüssiger salpetriger Säure nur einseitig diazotieren (C. BÜLOW, *B.* 29, 2285 [1896]). In der m-Toluyldiaminsulfosäure wird durch 1 Mol. Nitrit glatt die eine NH_2 -Gruppe diazotiert, während die andere unangegriffen bleibt. Im Benzidin gelingt einseitige Diazotierung nicht direkt. Man gelangt aber auf einem Umweg zum Ziel, indem man die Tetrazoverbindung des Diamins mit der äquimolekularen Menge Benzidin-chlorhydrat umsetzt (E. TÄUBER, *B.* 27, 2627 [1894]).

Manche Naphthalinderivate lassen sich nur bei Abwesenheit von freier Mineralsäure, dann aber ganz glatt diazotieren, während bei deren Gegenwart Oxydation (Naphthochinonbildung) stattfindet, so z. B. 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure (*t. Meer*, *D. R. P.* 155073). 24 T. der Säure werden in kaltem Wasser mit Hilfe von Soda oder Natriumacetat gelöst; zu der ev. filtrierten Lösung fügt man 200 T. 30%ige Essigsäure, wobei die Aminosäure z. T. ausfällt, kühlt auf 10–15° ab und läßt die berechnete Menge Nitritlösung unter Umrühren hinzufließen. Im Laufe mehrerer Stunden vollendet sich die Diazotierung (cf. *BASF*, *D. R. P.* 189179). Früher (O. N. WITT, *B.* 21, 3475) hielt man Aminonaphtholsulfosäure für undiazotierbar. Gewisse Metallsalze (Kupfer- und Zinksulfat) beschleunigen den Prozeß wesentlich, indem sie gleichzeitig — auffallenderweise — Oxydationserscheinungen unterdrücken (*Geigy*, *D. R. P.* 171024, 172446; *Kalle*, *D. R. P.* 175593, 176618, 178621, 184477). Es sind nur relativ geringe Mengen dieser Salze erforderlich. Doch hat das Verfahren keine Bedeutung mehr, nachdem sich herausgestellt hat, daß schon die Abwesenheit von Mineralsäure gestattet, die Diazotierung der Aminonaphtholsulfosäure glatt durchzuführen.

2. Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen. Feste Diazoniumsalze hat schon P. GRIESS (*A.* 106, 123 [1858]) dargestellt. Er gewann Benzoldiazoniumnitrat durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf Anilin-nitrat. E. KNOEVENAGEL (*B.* 23, 2995 [1890]); 28, 2048 [1895]) erhielt eine große Anzahl analoger Salze, indem er die Diazotierung in alkoholischer Lösung mit

Amylnitrit durchführte. A. HANTZSCH und E. JOCHEM (*B.* **34**, 3337 [1901]) arbeiten in Eisessiglösung — wesentliche Verbesserung! —, M. STRUSZYŃSKI und W. SWIEN-
TOSTAWSKI (*Ch. Ztrbl.* **1911**, II, 1919) mit Nitrosylchlorid in alkoholischer Lösung. Alle so erhaltenen reinen Diazoniumsalze sind für praktische Zwecke ihrer geringen Haltbarkeit und ihrer Explosivität wegen nicht brauchbar. Die Technik bedient sich anderer Mittel, um die Diazoniumverbindungen in feste und gleichzeitig haltbare, versandfähige Form zu bringen, so daß der Färber oder Drucker das Produkt nur in Wasser zu lösen braucht, um eine sofort verwendungsfähige Diazoniumlösung zu erhalten. Zum Ziele führen 3 Verfahren. Man versetzt die Diazoniumverbindung entweder mit anorganischen oder zweitens mit organischen Salzen oder man lagert sie drittens in die Isodiazoverbindung (Nitrosamin, s. Diazoverbindungen) um, welche durch Zusatz von Säure unmittelbar vor dem Gebrauch in die normale Substanz zurückverwandelt wird (S. TIELSCHER, *Z. Farbenind.* **10**, 115, [1911]).

a) Verwendung anorganischer Salze. Bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäure wird eine p-Nitrobenzoldiazoniumlösung so beständig (*M. L. B., D. R. P.* 85387), daß sie unterhalb 45° ohne wesentliche Zersetzung eingedampft werden kann. Die entstandene Substanz oder konz. Lösung behält ihre Löslichkeit gut bei. Ihre Entzündlichkeit vermindert man durch Zusatz von Natrium- oder Aluminiumsulfat.

Man diazotiert z. B. 14 kg p-Nitranilin mit 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure (66%) in möglichst konz. Lösung, dampft in Blei- und Kupferapparaten im Vakuum bei höchstens 45° zum Sirup oder Teig ein und vermischt ihn mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun. Natürlich kann man die Zusätze (z. B. 15 kg Aluminiumsulfat oder 50 kg Natriumsulfat) schon vor dem Eindampfen machen. Das Produkt kommt als Azophorrot PN in den Handel. Ähnlich erhält man aus 25 kg Dianisidin, 14 kg Nitrit, 35 kg Schwefelsäure und 60 kg Aluminiumsulfat das Azophorblau D und aus p-Toluidin, Benzidin, Nitrobenzidin und Tolidin analoge Substanzen.

Die Diazoniumlösungen von p-Aminoazobenzol und p-Aminobenzol-azo- α -naphthylamin geben mit Zinkchlorid in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer lösliche Doppelsalze in Form kleiner, brauner Krystalle (*M. L. B., D. R. P.* 89437). Doch finden diese Körper gleich einer Zinn-Zinkverbindung des Diazo-p-nitranilins (*M. L. B., D. R. P.* 94495) nur beschränkte Anwendung, weil die Metalle vielfache Störungen bei der Fabrikation verursachen. Wichtiger war ein Verfahren von Cassella (*D. R. P.* 97933). 30 kg p-Nitranilin werden in 50 kg konz. Schwefelsäure mittels 10 kg salpetriger Säure diazotiert. Der Lösung mischt man 120 kg wasserfreies Natriumsulfat zu. Es resultiert ein festes Gemisch vom Diazoniumsulfat und Natriumbisulfat, das unempfindlich gegen Stoß und Schlag und klar in Wasser löslich ist (Nitrazol). Cf. ferner unterschwefligsaure Tetrazosalze des Benzidins, Dianisidins, Tolidins etc. (P. BECKLER, *D. R. P.* 80652).

b) Verwendung organischer Salze. Naphthalinmono-, di- und -trisulfosäuren, ferner Naphtholsulfosäuren, auch Nitrobenzolsulfosaure (P. BECKLER, *D. R. P.* 81039, 86367; FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MUTHOUSEL, *D. R. P.* 88949, 92237, 94280; Bayer, *D. R. P.* 92169, 93305, 263131) sind empfohlen worden, um Diazoniumverbindungen der Benzidingrouppe, des p-Nitranilins etc. in haltbare Form zu bringen. Zur Haltbarmachung des p-Nitrodiazobenzols genügt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Naphthalintrisulfosäure. Produkte dieser Art sind Paradurol (Bayer) und Paranal (Agfa).

Die haltbaren Diazoniumverbindungen finden eine gewisse Anwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (Eisfarben). Den nachhaltigsten Erfolg erzielte das p-Nitranilinrot, das, mittels p-Nitrodiazobenzols auf β -Naphtholgrundierung (*M. L. B., D. R. P.* 80098) bei Anwesenheit von Türkischrotol erzeugt, ein sehr feuriges Scharlachrot darstellt, dessen Echtheit vielen Ansprüchen genügt.

Etwas bläulichiger wird die Färbung durch Zusatz von Nuanciersalz (β -Naphthol-7-sulfosäure F). Orange erzeugt man mit m-Nitranilin, Nitrotoluidin (*M. L. B.*, *D. R. P.* 99338) oder m-Nitro-p-toluidin und β -Naphthol, Rosa mit o-Nitro- β -naphthylamin (*M. L. B.*, *D. R. P.* 96057), eine türkischrot-ähnliche Nuance mit α -Naphthylaminsulfat („Naphthylamin S“ von *M. L. B.*). S. ferner *M. L. B.*, *D. R. P.* 103723 und 212793.

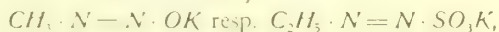
Von haltbaren Diazoniumverbindungen sind resp. waren im Handel: p-Nitrodiazobenzol = Azophorrot (*M. L. B.*), Nitrazol C (*Cassella*), Azogenrot (*Kalle*), Benzonitrol (*Bayer*); m-Nitrodiazobenzol = Azophororange (*M. L. B.*); Diazoverbindung des Nitro-o-anisidins = Azorosa, Rose Naphthol (*FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE*, *D. R. P.* 98637); Diazo-o-anisol = Azophorrosa A (*M. L. B.*); Tetrazodianisol = Azophorblau D (*M. L. B.*); Tetrazodianisol, gemischt mit anderen Diazoniumverbindungen = Azophorschwarz (*M. L. B.*, *D. R. P.* 83963), Paranil (*Agfa*, *D. R. P.* 264298).

c) Verwendung von Isodiazoverbindungen. Bekanntlich lagern sich Diazoniumsalze durch Einwirkung von Alkalien in Isodiazoverbindungen (Nitrosamine) um, deren Salze sich durch außerordentliche Beständigkeit auszeichnen. Beim Ansäuern ihrer Lösung erhält man eine sofort gebrauchsfähige Diazoniumlösung (*BASF*, *D. R. P.* 80263; s. Diazoverbindungen). Als „Nitrosaminsalz“ kommt das p-Nitrophenylnitrosaminnatrium auf den Markt (*ERDMANN*, *Ch. Ind.* **17**, 291 [1894]; *P. FRIEDLANDER*, *Ch. Ztg.* **18**, 1180 [1994]). Zur Erzeugung von Rot mittels des Nitrosamins und β -Naphthols auf der Faser genügt die Verwendung schwacher Säuren (Kohlensäure, Essigsäure) oder solcher Salze (Oxyde), die dem Nitrosamin das Alkali entziehen können (*BASF*, *D. R. P.* 80791). *D. R. P.* 83010 (*BASF*) schützt die analoge Benutzung des Nitrosamins aus Dianisidin und β -Naphthylamin, *D. R. P.* 204702 (*THE CALICO PRINTERS ASSOCIATION LTD.* und *E. A. FOURNEAUX*, übertragen auf *BASF*) statt des Naphthols die Verwendung von 2-Naphthol-1-sulfosäure.

3. Diazotieren auf der Faser. 1887 fand A. GREEN, daß das von ihm erfundene Primulin (*D. R. P.* 35780), welches zuerst von BROOK, SIMPSON & SPILLER in den Handel gebracht wurde, Baumwolle direkt färbt, und daß der gelbe Farbstoff sich auf der Faser diazotieren und mit „Entwicklern“ (Rotentwickler = β -Naphthol; Entwickler B, *Bayer*, *D. R. P.* 86873 = Äthyl- β -Naphthylamin; m-Phenylendiamin u. a. m.) zu Azofarbstoffen kombinieren läßt (Ingrainfarben). Über die Ausführung vgl. Druckerei (Bd. IV, 161) und Färberei.

G. Cohn.

Diazoverbindungen. Diazoverbindungen der Fettreihe entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aliphatische Amine und enthalten die Gruppe $-N=N-$, deren disponible Valenzen an ein und demselben Kohlenstoffatom haften. Ihr einfachster Vertreter ist das Diazomethan $CH_2 \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix}$. Es gibt ferner aliphatische Metaldiazotate und -diazosulfonate, z. B.



die auf anderem Wege erhältlich sind.

Aromatische Diazoverbindungen existieren in 2 strukturell völlig verschiedenen Gruppen. Die eine besteht aus den Diazoniumsalzen und wird durch den Komplex $Ar \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix} X$, der ein 5- und ein 3wertiges Stickstoffatom enthält, charak-

N^{III}

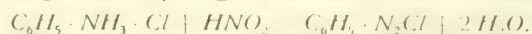
terisiert. *Ar* bedeutet ein aromatisches Radikal, *X* einen anorganischen Rest. Das Kennzeichen der anderen Gruppe, welche die Diazoverbindungen im engeren

Sinne (Diazotate, Diazocyanide und -sulfonate) umfaßt, ist der Komplex $Ar-\overset{\text{III}}{N}::\overset{\text{III}}{N}-X$, dessen beide Stickstoffatome also gleichwertig sind. Diese Substanzen, welche den Übergang zu den eigentlichen Azoverbindungen $Ar-N=N-Ar$, deren Stickstoffgruppe mit 2 aromatischen Kernen verknüpft ist, bilden, sind in 2 stereoisomeren Formen bekannt. Die normale (Syn-) Form $\begin{array}{c} Ar-N \\ || \\ X-N \end{array}$ ist labil, die Iso- (Anti-) Form $\begin{array}{c} Ar-N \\ || \\ N-X \end{array}$ stabil.

PETER GRIESS entdeckte die Diazoverbindungen und beschrieb sie in meisterhaften Versuchen (*A.* **113**, 201 [1860]; **117**, 1 [1861]; **121**, 257 [1862]; **137**, 39 [1866]). Dem Diazobenzolchlorid gab er aber die falsche Formel $C_6H_4N_2 \cdot HCl$, weil er der Meinung war, daß die Diazogruppe 2 Atome des Benzolkerns substituieren. Diese Auffassung wurde von A. KÉKULÉ (Ztschr. f. Chem., N. F., **2**, 308 [1866]; Lehrbuch der organ. Chem. II, 715 [1866]) berichtigt. Von ihm rührt die Formel $C_6H_5-N_2Cl$ her. Sie wurde weiterhin durch die Ammoniumsalzformel $C_6H_5-NCl \cdot N$ ersetzt (C. W. BLUMSTRAND, *J. pr. Ch.* [2] **53**, 169 [1896]; **55**, 481 [1897]; A. STRECKER, *B.* **4**, 786 [1871]; E. ERLÉNMEYER SEN., *B.* **7**, 1110 [1874]), die von A. HANTZSCH durch chemische und physikalische Untersuchungen gestützt und in ausgedehnten Diskussionen gegen E. BAMBERGER verteidigt wurde (cf. A. HANTZSCH, *B.* **28**, 674, 1734 [1895]; **32**, 3132 [1899]; *A.* **325**, 250 [1902]; derselbe, M. SCHÜMANN und A. ENGLER, *B.* **32**, 1703 [1899]; E. BAMBERGER, *B.* **28**, 444, 1218 [1895]; *A.* **313**, 97 [1900]; A. GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 2020 [1895]). Sie wird gegenwärtig von der überwiegenden Mehrzahl der Chemiker anerkannt. Die Isomerie der Diazotate wurde 1894 von C. SCHRAUBE und C. SCHMIDT (*B.* **27**, 514 [1894]) entdeckt. Sie lagerten das GRIESSsche normale Diazobenzolkalium in das beständigere, viel schwerer kuppelnde Isodiazobenzolkalium um.

Die aromatischen Diazoverbindungen, welche wir an erster Stelle behandeln, haben eine ganz ungewöhnliche technische und wissenschaftliche Bedeutung erlangt. Einerseits dienen sie, in größtem Maßstabe hergestellt, zur Gewinnung der Azofarbstoffe, andererseits werden sie, weil sie den Diazoniumkomplex leicht gegen andere Radikale und Elemente auszutauschen befähigt sind, als Ausgangsmaterial zahlreicher mehr oder minder wichtiger Körper (Phenole, Halogenverbindungen u. v. a.) benutzt.

1. Diazoniumverbindungen. Sie entstehen bekanntlich aus aromatischen Basen durch Einwirkung von salpetriger Säure nach der Gleichung



Über ihre Darstellung s. Diazotieren (S. 7) und Azofarbstoffe (Bd. II, 84). In fester Form sind sie nicht allzuoft dargestellt worden. Ihre typischen Eigenschaften werden am besten an Diazobenzolsalzen studiert. Meist sind sie farblose, krystallinische Substanzen von durchaus salzartigem Charakter. Man muß sie als Analoga des stark elektropositiven Phenyltrimethylammoniums $C_6H_5 \cdot N^+(CH_3)_3$ auffassen. Deshalb werden sie von Wasser leicht mit neutraler Reaktion – nur Oxydiazoniumsalze sind sauer – aufgenommen und zeigen einen den Alkali- und Ammoniumsalzen ähnlichen Dissoziationsgrad (H. GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 3220 [1890]), d. h. sie sind in verdünnter wässriger Lösung nahezu vollständig in die Ionen $C_6H_5 \cdot N_2^+$ und Cl^- dissoziiert. Ferner liefern sie alkalisch reagierende, nur in Lösung beständige Carbonate. Die Chloride sind am leichtesten löslich, etwas schwerer die Nitrate, noch schwerer die Sulfate, die stets saure Salze darstellen. Von Alkohol werden diese Salze meist

schwer, von Chloroform spurenweise, von Äther und den üblichen neutralen organischen Solvenzien fast gar nicht gelöst. Leicht lösen sie sich in Ameisen- und Essigsäure. Phenol entzieht sie sogar der wässrigen Lösung (P. HIRSCH, *B.* **23**, 3707 [1890]). Es gibt auch eine ganze Anzahl schwerlöslicher Diazoniumsalze, die durch Fällung erhalten werden, so das Benzoldiazoniumpikrat (A. BAEYER und JÄGER, *B.* **8**, 894 [1875]) und -perchlorat (D. VORLÄNDER, *B.* **39**, 2741 [1906]), -thiosulfat, -ferricyanat, -wolframat, -chromat. Diazoniumsalze sind stark endothermische Verbindungen und deshalb von außerordentlicher Explosivität, die sich beim Erhitzen, teilweise auch bei Stoß und Schlag äußert (E. BAMBERGER, *B.* **28**, 538 [1895]; E. KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2048 [1895]; A. HANTZSCH, *B.* **30**, 2342 [1897]; H. WICHELSHAUS, *B.* **34**, 11 [1901]; P. SEIDLER, *D. R. P.* 46205). Feucht sind sie meist ungefährlich. Nur das Diazobenzolperchlorat explodiert auch in nassem Zustand beim Reiben und Stoßen auf Stein und Eisen (D. VORLÄNDER, *B.* **39**, 2715 [1906]). Der Explosionspunkt des Benzoldiazoniumnitrats liegt bei 90° , der des m- bzw. p-Nitrobenzoldiazoniumnitrats bei 118° resp. 85° . Negative Gruppen, wie NO_2 und SO_3H , pflegen die Beständigkeit zu erhöhen, so daß man manche Diazoverbindungen wie 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure ohne Zersetzung nitrieren kann (Geigy, *D. R. P.* 164655; Kalle, *D. R. P.* 176619; cf. 1-Diazonaphthalin-5-sulfosäure, M. L. B., *D. R. P.* 224387). Auch die Acetylierung (Bayer, *D. R. P.* 206455) gelingt bei diazotierten Aminophenolen und -naphtholen glatt, wenn N_2 und OH nicht in o-Stellung zueinander stehen (p-Aminophenol, 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure). Bromierung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure s. Sandoz, *D. R. P.* 236656. Alkyle erniedrigen die Stabilität. Diazoxylolsalze sind weniger beständig als Diazobenzolsalze. Von den Isomeren sind p-Derivate am beständigsten, o-Verbindungen am labilsten (G. ODDO und G. AMPOLA, *G.* **26**, II, 545). In wässriger Lösung zersetzen sich die meisten Diazoverbindungen, sobald die Temperatur den Nullpunkt wenige Grade übersteigt. Es entstehen hierbei unter Stickstoffentwicklung Phenole. Doch gibt es eine ganze Anzahl beständiger Diazoniumsalzlösungen, so die des Anisidins und Phenetidins, ferner des 2,5-Dichloranilins (J. ROHNER, *D. R. P.* 193211), des p,p-Diaminodiphenylamins (KINZLBERGER & Co., *D. R. P.* 95205), die Kochen ihrer wässrigen Lösung ohne weiteres ertragen. Auffallend ist, daß die chemische Wirkung des Lichtes die Zersetzung sehr viel leichter vollbringt. Man kann hiervon zu photographischen Zwecken Gebrauch machen (ANDERSEN, Photogr. Korrespondenz **1895**; K. J. P. ORTON, J. E. COATES und F. BURDETT, *Soc.* **19**, 35 [1907]).

Während die Diazoniumchloride in wässriger Lösung und fester Form farblos sind, sind die entsprechenden Bromide, Jodide und Rhodanide in festem Zustand meist gefärbt, u. zw. umso tiefer, je explosiver sie sind. Farbe und Explosivität nehmen beim Sinken der Temperatur ab (A. HANTZSCH, *B.* **33**, 2179 [1900]; H. EULER und A. HANTZSCH, *B.* **34**, 4168 [1901]).

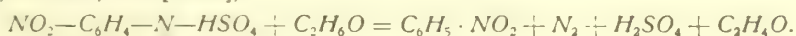
Gleich den Trihaloiden der quaternären Ammoniumbasen, dem Kaliumtrijodid etc., existieren auch Diazoniumtrihaloide, welche gut krystallisieren und leicht erhältlich sind. Ihr bekanntester Vertreter ist das Diazobenzolperbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{Br}_3$, früher fälschlich als Tribromphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}-\text{NBr}_2$, aufgefaßt. Es entsteht in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Brom auf Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Kaliumbromid oder von Brom auf Phenylhydrazin (C. BÜLOW und H. SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2609 [1908]; F. D. CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 862 [1909]). Ebenso addieren Diazobenzolchloride Chlorjod (FRÖHLICH, *D. R. P.* 87970).

Innere Diazoniumsalze von betainähnlichem Charakter sind die freien sog. Diazobenzolsulfo- und -carbonsäuren:

man die frische Diazoniumlösung zu der heißen Kupferchlorürlösung hinzufließen. Auch in der Kälte verläuft der Prozeß gut, wenn man das Kupfersalz durch fein verteiltes Metall (GATTERMANNSche Reaktion, *B.* **23**, 1218 [1890]), am besten durch die auf mechanischem Wege hergestellte Kupferbronze des Handels (F. ULLMANN, *B.* **29**, 1878 [1896]; *A.* **332**, 38 [1904]) ersetzt. Die Ausbeute an Chlortoluolen aus Toluidinen beträgt ca. 90–95%; Darstellung von Brombenzol s. L. GATTERMANN, *B.* **23**, 1222 [1890]. Zur Einführung von Jod in den Benzolkern genügt es, die Diazoniumsulfatlösung mit Jodwasserstoffsäure zu erwärmen (P. GRIESS, *A.* **137**, 76 [1866]; S. M. LOSANITSCH, *B.* **18**, 40 [1885]). S. ferner die Arbeiten von H. und E. ERDMANN, *A.* **272**, 141 [1893]; G. HELLER, *Z. angew. Ch.* **23**, 289 [1910]; derselbe und W. FISCHNER, *B.* **44**, 250 [1911].

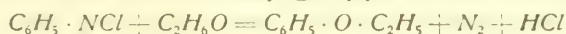
Die SANDMEYERSche Reaktion gestattet auch, die NH_2 -Gruppe über ein Diazoniumsalz durch Cyan zu ersetzen und so von Aminen zu entsprechenden Carbonsäuren zu gelangen (*B.* **17**, 2653 [1884]; **18**, 1493 [1885]). Ausbeute von Benzonitril aus Anilin 63% d. Th. Auch mit Hilfe von Kupferpulver erreicht man das Ziel (L. GATTERMANN und W. HAUSKNECHT, *B.* **23**, 1223 [1890]).

Behandelt man ein Diazoniumsalz mit einem Alkohol, so wird die Diazoniumgruppe durch Wasserstoff ersetzt, indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird (P. GRIESS, *A.* **137**, 69 [1866]):



N

Außerordentlich glatt und bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Umsetzung bei Gegenwart von Kupferoxydul vor sich (F. ULLMANN und G. ENGI, *B.* **37**, 2373 [1904]). Es kann hierbei aber auch eine Alkoxygruppe in den Benzolkern eintreten:



N

(I. REMSEN, *B.* **18**, 65 [1885]; derselbe und PALMER, *Am.* **8**, 243 [1886]; A. HANTZSCH und E. JOCHEM, *B.* **34**, 3337 [1901]; derselbe und VOCK, *B.* **36**, 2061 [1903]). Es hängt von der Natur des Alkohols, der Diazoniumverbindung und den Arbeitsbedingungen ab, ob die eine oder die andere Reaktion eintritt. So erhält man aus Diazobenzolsulfosäure und Methylalkohol bei 30 *Atm.* nur Anisolsulfosäure, bei vermindertem Druck nur Benzolsulfosäure, bei gewöhnlichem Druck beide Substanzen. In anderen Fällen hat sich gezeigt, daß Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat, Natronlauge und besonders Zinkstaub, desgleichen höher molekulare Alkohole für sich allein im Sinne der ersten Gleichung reagieren, und daß auch die Anwesenheit negativer Gruppen im Benzolring den Ersatz des Diazoniumkomplexes durch Wasserstoff fördert. Aber die Ätherbildung ist immer die Regel.

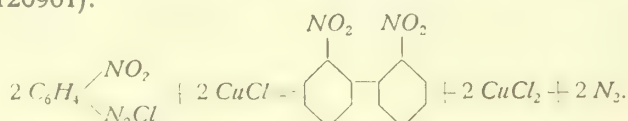
Der Austausch der Diazoniumgruppe durch Schwefel und schwefelhaltige Reste, der zu Sulfiden, Disulfiden, Thiophenolen, Thiophenoläthern etc. führt, verläuft nicht immer glatt. (Über Phenylsulfid s. C. GRAEBE und W. MANN, *B.* **15**, 1683 [1882]; J. H. ZIEGLER, *B.* **23**, 2471 [1890]; E. BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 3968 [1901]). Gute Resultate liefert das im *D. R. P.* 205450 von *Kalle* niedergelegte Verfahren zur Herstellung von Thiosalicylsäure, wonach Diazoanthranilsäure mit Natriumdisulfid umgesetzt und die gebildete Dithiosalicylsäure in alkalischer Lösung mit Eisen oder Zinkstaub weiter reduziert wird. Recht brauchbar ist auch das Verfahren von R. LEUCKART (*J. pr. Ch.*, **41**, 79 [1890]), der mittels xanthogensauren Alkalien zu aromatischen Xanthogensäureestern gelangt, die bei der Verseifung Thiophenole, beim Erhitzen für sich Thiophenolalkyläther liefern (cf. P. KLASON,

B. 20, 349 [1887]). Mittels dieser Methode gelangt man z. B. von Aminoanthrachinonen zu entsprechenden Mercaptanen (*M. L. B.*, *D. R. P.* 241985). Sehr glatt verläuft die Gewinnung von Sulfinsäuren (z. B. p-Toluolsulfinsäure) aus Aminen mittels SO_2 und Cu-Pulvers (L. GATTERMANN, *B.* 32, 1136 [1899]; *B.* 41, 3315 [1908]), die kurze Zeit wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften Verwendung fanden. Die Rhodangruppe wird mittels Kupferrhodanids in den Benzolkern eingeführt (L. GATTERMANN und W. HAUSKNECHT, *B.* 23, 738 [1890]). Diazorhodanide der Anthrachinonreihe, aus den Diazosulfaten mit Rhodankalium gewonnen, geben beim Verkochen Kernrhodanide (L. GATTERMANN, *A.* 393, 114 [1912]). Darstellung von Sulfosäuren aus Diazoniumsalzen mittels SO_2 und Cuprohydroxyds s. L. LANDSBERG, *B.* 23, 1454 [1890].

Der Austausch der Diazoniumgruppe gegen Aryl oder heterocyclische Reste (Pyridyl, Chinolyl) gelingt manchmal, wenn man die trockenen Diazoniumchloride mit überschüssigen Kohlenwasserstoffen (Pyridin, Chinolin) erwärmt:



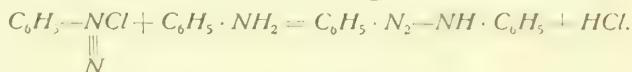
(R. MÖHLAU und R. BERGER, *B.* 26, 1994 [1893]). Oder man versetzt eine kalte Diazoniumlösung mit Cuprochlorid (F. ULLMANN und W. R. FORGAN, *B.* 34, 3802 [1901]; *D. R. P.* 126961):



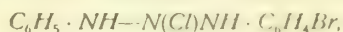
Von untergeordneter Wichtigkeit ist die Einführung stickstoffhaltiger Reste (s. auch das Vorhergehende!), weil die Herstellung der resultierenden Körper nach anderen Methoden weit leichter gelingt. Darstellung von Phenylisocyanat s. L. GATTERMANN, *B.* 23, 1225 [1890]; derselbe und A. CANTZLER, *B.* 25, 1086 [1892], von Nitrobenzol aus Anilin: A. HANTZSCH und J. W. BLADGEN, *B.* 33, 2551 [1900], von Nitrosobenzol: E. BAMBERGER und L. STORCH, *B.* 26, 473 [1893]. Die Rückverwandlung der Diazoniumverbindung in das Amin s. P. GRIESS, *B.* 9, 1659 [1876]; J. MAI, *B.* 25, 372 [1892]; TH. CURTIUS, *B.* 26, 1263 [1893]; H. O. PECHMANN und L. FROBENIUS, *B.* 28, 171 [1895]. Sie gelingt in der Anthrachinonreihe besonders gut (L. WACKER, *B.* 35, 2593 [1902]). Überführung von Diazoniumsalzen in Arsinsäuren (p-Bromphenyl-, p-Tolyl-, p-Nitrophenylarsinsäure) s. H. BART, *D. R. P.* 250264.

b) Der Stickstoffkomplex bleibt unverändert.

Diazoaminoverbindungen. Läßt man ein primäres aromatisches Amin in äquivalenter Menge auf ein Diazoniumsalz in neutraler oder essigsaurer Lösung einwirken, so entstehen Diazoaminoverbindungen:

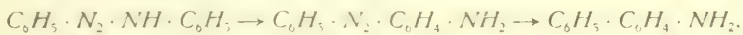


Sie bilden sich ausschließlich, wenn ein Anilin oder p-substituiertes Anilin in Reaktion tritt. Andernfalls entstehen als Nebenprodukt Aminoazoverbindungen, aus m-Toluidin solche als Hauptprodukt. Auffallenderweise erhält man ein und dieselbe Verbindung, wenn man Benzoldiazoniumsalz mit p-Toluidin bzw. p-Bromanilin in Reaktion bringt, oder p-Toluol- bzw. p-Brombenzoldiazoniumsalz mit Anilin (V. MEYER, *B.* 14, 2447 [1881]; *B.* 21, 1016, 3004 [1888]; R. WALTHER, *J. pr. Ch.* [2] 51, 531, 581 [1895]). Es resultiert z. B. beidemal $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_6H_5$. Wahrscheinlich bildet sich intermediär bei beiden Reaktionen derselbe Körper, z. B.:



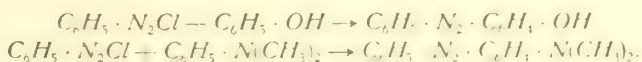
der dann stets im selben Sinne zerfällt, derart, daß die *NH*-Gruppe beim negativ substituierten Benzolkern verbleibt.

Die aromatischen Diazoaminoverbindungen sind gelb gefärbte, krystallinische Körper, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, mehr oder weniger löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und anderen neutralen Solvenzien, aus denen sie unzersetzt auskrystallisieren. Sie sind stabiler und weniger reaktionsfähig als Diazoniumsalze. Wenig explosiv, verpuffen sie erst bei stärkerem Erhitzen. m-Phenylendiamin wirkt erst nach Zusatz von Essigsäure auf sie ein (orangerote Färbung, empfindliche Reaktion! O. N. WITT, *B.* **10**, 1309 [1877]). Der Iminwasserstoff kann durch Metalle ersetzt werden. Substituierte Diazoaminoverbindungen zeigen meist ausgeprägt sauren Charakter. Gegen Reagenzien verhalten sie sich im allgemeinen wie Diazoniumsalze. Doch tritt bei den Spaltungen das eine an ihrer Darstellung beteiligte Amin als solches aus. Aus Diazoaminobenzol entstehen also beim Kochen mit verdünnten Säuren neben Stickstoff Phenol und Anilin, mit *konz.* Salzsäure Chlorbenzol und Anilin etc. Kalte *konz.* Salzsäure spaltet häufig in Diazoniumsalz und Aminsalt, das man dann mit Nitrit diazotieren kann. Beim Erwärmen von Diazoaminobenzol für sich allein, besser mit Paraffin oder Anilin (FR. HEUSLER, *A.* **260**, 229 [1890]; R. HIRSCH, *B.* **25**, 1974 [1892]) entstehen Diphenylderivate, wohl unter intermediärer Bildung von Aminoazobenzol:



Die Umlagerung von Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol hat technische Bedeutung. Sie ist bereits unter letzterem (Bd. II, 79) besprochen worden. Azokörper bilden sich auch, wenn man Phenole oder m-Diamine auf Diazoaminobenzol einwirken läßt: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + C_6H_5 \cdot NH_2$.

Azoverbindungen. Die Bildung von Azo- aus Diazoniumverbindungen, wobei der Komplex $\begin{smallmatrix} -N- \\ | \\ N \end{smallmatrix}$ in $-N=N-$ übergeht, erfolgt beispielsweise nach den Formeln:



Sie führt zu den Azofarbstoffen, die im Bd. II, 85 ausführlich behandelt worden sind. Die Beobachtung, daß Diazoniumsalze auch mit Phenoläthern kuppeln, ist ganz neuen Datums und beseitigte die vordem herrschende Ansicht, die Phenoläthern Kupplungsvermögen absprach (K. H. MEYER und S. LINHARDT, *A.* **398**, 74 [1913]; K. V. AUWERS und F. MICHAELIS, *B.* **47**, 1275 [1914]; K. H. MEYER, A. IRSCHICK und H. SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1740 [1914]). Ja sogar gewisse, stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe reagieren mit Diazoniumverbindungen (*B.* **47**, 1283, 1747 [1914]). Gleich Phenolen kuppeln auch 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Acetessigester, Acetessiganilid und zahlreiche Substanzen, in denen eine Methylen- oder Methingruppe durch die Nachbarschaft negativer Gruppen (CO, CN, NO₂) eine besondere Reaktionskraft erlangt hat. Aus Acetessigester und Benzoldiazoniumchlorid entsteht z. B.

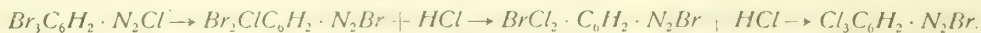
Benzolazoacetessigester,
$$C_6H_5-CO-CH=N-N-C_6H_5 \quad (\text{V. MEYER, } B. \text{ } 9, 384 [1876];$$

J. ZÜBLIN, *B.* **11**, 1418 [1878]; **17**, 1928 [1884]; L. CLAISEN, *B.* **25**, 746 [1892]; C. BUTOW, *B.* **32**, 197 [1899]), aus Phenylmethylpyrazolon, dem „Pyrazolon“ des Handels, Benzolazo-phenylmethylpyrazolon (L. KNORR, *A.* **238**, 183 [1887]; A. EIBNER, *B.* **36**, 2687 [1903]; derselbe und O. LAUE, *B.* **39**, 2022 [1906]).

Im Handel befindliche Farbstoffe dieser Art sind z. B. Flavazin L und S, Pigmentchromgelb L, Xylenggelb 3 G, 2 G = Xylenlichtgelb R, Tartrazin, Pigmentechtgelb, Eriochromrot B, Radialgelb G, 3 G u. a. m.

Die Kupplungskraft der Diazoniumsalze hängt in hohem Grade von ihrer Konstitution ab. Diazobenzol, Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphthalinsulfosäure vereinigen sich in verdünnter Lösung sehr leicht mit der *Bayerschen* β -Naphtholsulfosäure, während Diazoxylol und Diazonaphthalin nur in *konz.* Lösung reagieren. Bei weitem am energischsten kuppelt die Diazoverbindung aus 2,5-Dichloranilin (J. ROHNER, *D. R. P.* 193211). Sie vereinigt sich z. B. mit Diäthyl-o-toluidin, das sehr wenig reaktionsfähig ist, mit p-Phenolsulfosäure und anderen Phenolen, deren p-Stellung durch CH_3 , SO_3H , Halogene etc. besetzt ist. Auch o,p-Dinitranilin zeigt (z. B. Phenoläthern gegenüber) stärkstes Kupplungsvermögen (K. H. MEYER, A. IRSCHICK und H. SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1741 [1914]), wie überhaupt negative Substituenten dieses steigern (z. B. auch in der Benzidindisulfosäure). Dann folgen erst p-Nitrodiazobenzol und darauf die Diazoverbindungen aus Anilin und Sulfanilsäure, zuletzt die aus Xylidin und Naphthylamin. Diazoverbindungen aus o-Aminophenolen und -naphtholen kuppeln meist nur schwach, nicht quantitativ und nur mit sehr reaktionsfähigen Körpern (Resorcin), mit anderen (Naphthol) nur bei erhöhter Temperatur (30–40°; *Kalle*, *D. R. P.* 188645; *Cassella*, *D. R. P.* 205152) oder großer Konzentration. Durch Einführung eines Acetyls in das Hydroxyl (*Bayer*, *D. R. P.* 206455) oder einer Arylsulfogruppe (*Cassella*, *D. R. P.* 205152) wird ihre Kupplungskraft außerordentlich gesteigert, so daß die Farbstoffbildung nunmehr sehr energisch und quantitativ vor sich geht.

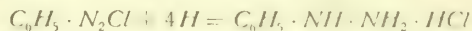
Schließlich sei noch auf einige eigenartige Atomwanderungen hingewiesen, an denen gleichfalls der Stickstoffkomplex nicht beteiligt ist. In p- und o-Stellung befindliche Bromatome des Benzoldiazoniumchlorids tauschen ihren Platz unter Umständen mit dem Chloratom und können bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure völlig durch *Cl* ersetzt werden:



(A. HANTZSCH, *B.* **30**, 2334 [1897]). Ganz analog werden chlorierte und bromierte Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride resp. -bromide umgelagert (A. HANTZSCH und B. HIRSCH, *B.* **29**, 947 [1896]; HIRSCH, *B.* **31**, 1253 [1898]). Eine andere Umlagerung findet statt, wenn Benzoldiazoniumchlorid mit p-Chlor(brom)anilin zusammenkommt, indem sich p-Chlor(brom)diazoniumchlorid und Anilin bilden. Analog setzt sich p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit Toluidin zu Toluoldiazoniumchlorid und p-Nitroanilin um, und ähnlich reagiert Diazosulfanilsäure mit p-Toluidin (P. GRIESS, *B.* **15**, 2190 [1882]; C. SCHRAUBE und M. FRITSCH, *B.* **29**, 284 [1896]).

c) Der Stickstoff tritt selbst in Reaktion.

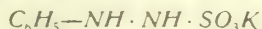
Die wichtigste hierher gehörige Reaktion ist die Reduktion der Diazoniumsalze zu Hydrazinen:



(A. STRECKER und P. RÖMER, *B.* **4**, 784 [1871]; E. FISCHER, *A.* **190**, 71 [1877]; V. MEYER und M. T. LECCO, *B.* **16**, 2976 [1883]), die bei Verwendung stark saurer Zinnchlorürlösung äußerst glatt verläuft (s. Phenylhydrazin). Die so erhaltenen Phenyl- und Naphthylhydrazine sind die Ausgangsmaterialien der Pyrazolone, welche zur Herstellung von Heilmitteln und Farbstoffen vielseitige Verwendung finden. Arbeitet man mit alkalischer Zinnchlorürlösung (P. FRILÄNDER, *B.* **22**, 587 [1889]), so verläuft die Reaktion komplizierter und führt zu Kohlenwasserstoffen (A. EIBNER, *B.* **36**, 813 [1903]; A. HANTZSCH und R. VOCK, *B.* **36**, 2065 [1903]). Als Reduktionsmittel ist auch unterphosphorige Säure zu empfehlen (J. MAI, *B.* **35**, 162 [1902]). Auf einem indirekten, praktisch sehr wertvollen Wege gelangt man zu Hydrazinen, indem man Diazoniumsalze mit Alkalisulfiten zu diazosulfosauren Salzen umsetzt (s. u.):



dann diese mittels Zinkstaubs und Essigsäure zu hydrazinsulfosauren Salzen:



reduziert und schließlich deren Sulfogruppe durch Kochen mit Salzsäure abspaltet (E. FISCHER, *A.* **190**, 71 [1877]; A. REYCHLER, *B.* **20**, 2463 [1887]). Ob das erst- oder letztgenannte Reduktionsverfahren anzuwenden ist, das hängt von den zu verarbeitenden Mengen und von der Natur der aromatischen Base ab (E. FISCHER, *B.* **17**, 872 [1884]), jedoch wird z. B. Phenylhydrazin nach der letzteren Methode technisch gewonnen.

Erwähnt sei die Gewinnung von Diazoimiden, z. B. Benzolazimid, $C_6H_5-N \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$, durch Einwirkung von Diazobenzolperbromid auf Ammoniak oder von Diazobenzolsalzen auf Hydrazin und Hydroxylamin. Die Diazoimide sind ölige oder krystallinische Körper von neutraler Reaktion und charakteristischem Geruch, welche beim Erhitzen explodieren und beim Kochen mit Säuren Aminophenole unter Stickstoffentwicklung bilden (P. GRIESS, *B.* **19**, 314 [1886]). Manche nitrierten Diazobenzol-imide lassen sich zu Nitrophenolen und Stickstoffwasserstoffsäure verseifen (E. NÖLTING und E. GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 2546 [1891]; dieselben und O. MICHEL, *B.* **25**, 3328 [1892]).

2. Diazoverbindungen im engeren Sinne. Von den hier zu behandelnden Substanzen, Diazosulfonaten und -cyanaten, sowie Diazotaten haben nur die letzteren erhebliches praktisches Interesse. Doch sind alle theoretisch wichtig, weil sie Isomerien zeigen, die, wenn auch noch nicht völlig geklärt, mit größter Wahrscheinlichkeit sterischer Natur sind. Trägt man Benzoldiazoniumchloridlösung in eine eiskalte, überschüssige Pottasche enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfit ein, so fällt normales labiles (syn-) benzoldiazosulfosaures Kalium aus. Es gibt Sulfit- und typische Diazoreaktionen, kuppelt zu Azofarbstoffen etc. (A. HANTZSCH, *B.* **27**, 1727, 3530 [1894]; **30**, 75, 90 [1897]; E. BAMBERGER, *B.* **27**, 2580, KSO_3-N 2930 [1894]). Die Lösung der normalen Salze liefert beim Stehen die

isomeren stabilen (anti-) Diazoverbindungen, z. B.: $C_6H_5-N \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} SO_3K$, welche völlig abweichendes chemisches Verhalten zeigen, insbesondere keine Azofarbstoffe geben (A. HANTZSCH, *B.* **27**, 1728 [1894]; **30**, 342 [1897]; derselbe und M. SCHMIEDEL, *B.* **30**, 71 [1897]).

p-Chlor- und p-Nitrodiazobenzolcyanide existieren gleichfalls in 2 isomeren Formen. Es soll hier nicht weiter auf sie eingegangen werden. Literatur s.: A. HANTZSCH und O. W. SCHULZE, *B.* **28**, 666 [1895]; A. HANTZSCH und K. DANZIGER, *B.* **30**, 2529 [1897]; A. HANTZSCH, *B.* **30**, 342 [1897]; **33**, 2161; A. HANTZSCH und R. GLOGAUER, *B.* **30**, 2548 [1897]; cf. ferner H. EULER und A. HANTZSCH, *B.* **34**, 4166 [1901].

Normale Diazometallverbindungen (Diazotate), $Ar-N=N-OMe$, entstehen beim Eintragen der Diazoniumsalzlösung in überschüssige sehr konz. Kalilauge, so das Benzolkaliumdiazotat, $C_6H_5-N=N-OK$ (E. BAMBERGER, *B.* **29**, 461 [1896]), welches weiße, hygroskopische Nadeln bildet, die über 130° schwach verpuffen, sich mit stark alkalischer Reaktion in Wasser lösen und Kohlensäure anziehen (cf. BAMBERGER, *B.* **27**, 915 [1894]). Mineralsäure wandelt diese Diazotate in Diazoniumsalze zurück. Sehr unbeständig, lagern sie sich rasch unter teilweiser Zersetzung in die stabileren Isomeren um. Ihre wässerige Lösung kuppelt mit Phenolen zu Azofarbstoffen. Permanganat oxydiert das Benzoldiazotat zu Diazobenzolsäure (Phenylnitramin), $C_6H_5-N=N-O \cdot OH$ (E. BAMBERGER, *B.* **27**, 2602 [1894]; derselbe und L. STORCH, *B.* **26**, 471 [1893]; derselbe und K. LANDSTEINER, *B.* **26**, 482 [1893]),

die früher als Salpetersäureanilid, $C_6H_5-NH \cdot NO_2$, aufgefaßt wurde. Durch vorsichtige Einwirkung von Essigsäure werden aus den Diazotaten nicht die freien Hydrate, sondern Anhydride, z. B. $(C_6H_5N_2)_2O$, als gelbe, sehr explosive Körper ausgeschieden (E. BAMBERGER, *B.* **29**, 451 [1896]).

Die Iso- oder Antidiazotate, $Ar-N=N-OMe$ (C. SCHRAUBE und C. SCHMIDT, *B.* **27**, 514 [1894]; E. BAMBERGER, *B.* **27**, 679, 2562; A. HANTZSCH, *B.* **27**, 1702, 2986), früher als Nitrosamine, $Ar-NMe \cdot NO$, aufgefaßt, entstehen aus normalen Diazotaten durch Erhitzen mit konz. Alkalilauge auf 130–150° oder direkt durch Erhitzen stark alkalisch gemachter Diazoniumchloridlösung auf ca. 140°, bis deren Kupplungsfähigkeit geschwunden ist, ein Verfahren, das im großen angewendet wird und quantitative Ausbeuten liefert (eine Bildungsweise aus Phenylhydrazin s. BAMBERGER, *B.* **33**, 3511 [1900]; J. THIELE, *B.* **41**, 2808 [1908]). Man trägt beispielsweise 10 T. einer 25%igen Diazobenzolchloridlösung in eine Lösung von 200 T. Kalihydrat in 100 T. Wasser ein, und erhitzt einige Minuten auf 120° oder einige Sekunden auf 140–150°. Ebenso verfährt man mit den Diazoniumlösungen aus o-Toluidin, p-Anisidin, α -Naphthylamin, Benzidin etc. Die Reaktion ist vollendet, wenn Farbstoffbildung mit Naphthol ausbleibt. Die Umlagerung gelingt auch mit Natronlauge, manchmal schon mit Soda-lösung, oft bei wesentlich niedrigerer Temperatur (cf. *D. R. P.* 81134, 81202, 81203, 84389, 84609). p-Nitrobenzolisokaliumdiazotat fällt in goldgelben Blättchen aus, wenn man eine ca. 10%ige Lösung des aus 138 T. Nitranilin hergestellten Diazoniumchlorids in ca. 4000 Vol.-T. einer auf 50–60° erwärmten 18%igen Lauge unter Rühren rasch einträgt (C. SCHRAUBE und SCHMIDT, *B.* **27**, 518 [1894]). Über die Umlagerung s. noch BASF, *D. R. P.* 78874, 81206. Im allgemeinen sind die Isodiazotate den normalen Diazotaten ziemlich ähnlich. Der wichtigste Unterschied besteht in ihrem Unvermögen, mit Phenolen in alkalischer Lösung zu kuppeln. Mit Essigsäure liefern sie keine Anhydride, sondern Hydrate (A. HANTZSCH und W. POHL, *B.* **35**, 2964 [1902]; K. J. P. ORTON, *Soc.* **87**, 99 [1905]), die von den schon erwähnten Diazoniumhydraten verschieden sind und in fester Form oder ätherischer Lösung die Hydroxylreaktionen geben. Zusatz von Mineralsäure regeneriert sofort das Diazoniumsalz (s. auch BASF, *D. R. P.* 80263, 81791, 83010). Diese Reaktion ermöglicht es, technisch wichtige Diazoniumverbindungen in haltbare und transportfähige Form zu bringen, die mühelos sofort in reaktionsfähigen Zustand versetzt werden kann. So findet z. B. Nitrobenzolisokaliumdiazotat als Nitrosaminrot Verwendung im Kattundruck und in der Baumwollfärberei. Mit Acetessigester liefern Isodiazoverbindungen in alkoholischer Lösung die gleichen Azofarbstoffe wie Diazoniumverbindungen in essigsaurer (C. BÜLOW, *B.* **31**, 3122 [1898]).

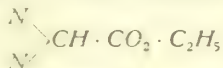
In Benzol- und Chloroformlösung bleiben bei den meisten Diazohydraten die Reaktionen auf OH-Gruppen aus, weil in diesen Medien die Antidiazohydrate zu den indifferenten Arylnitrosaminen isomerisiert sind. Letztere werden aus denselben Diazotatlösungen als gelbe, amorphe, viel zersetzlichere Substanzen durch Kohlensäure ausgefällt und sind als Pseudosäuren $Ar-NH-NO$ der Antidiazohydrate $Ar-N=N-OH$ aufzufassen, in die sie bei der Behandlung mit Alkalien glatt übergehen.

In der Nitroreihe kann das echte Nitrodiazohydrat (Säurefällung) und das gelbe Nitro-Nitrosamin (Kohlensäurefällung) wechselseitig isomerisiert werden, ersteres durch Chloroform zu Nitrosamin, letzteres durch Äther zu Diazohydratlösung.

Über die Konstitution der Diazotate, Isodiazotate und Diazohydrate s. noch C. W. BLOMSTRAND, *J. pr. Ch.* [2] **55**, 451 [1897]; E. BAMBERGER, *A.* **313**, 97 [1900]; A. HANTZSCH, M. SCHÜMANN und A. ENGEL, *B.* **32**, 1703 [1899]; A. HANTZSCH, *B.* **32**,

3132 [1899]; A. ENGELF, *B.* **33**, 2188 [1900]; A. HANTZSCH, *A.* **325**, 250 [1902]; *B.* **45**, 3036 [1912].

Aliphatische Diazoverbindungen sind ohne technische Bedeutung. In ihrer Konstitution unterscheiden sie sich, wie wir einleitend erwähnt haben, völlig von den aromatischen Diazoniumverbindungen. Nur diejenigen aliphatischen Amine sind durch salpetrige Säure diazotierbar, in denen die Aminogruppen, ein Carbonyl (oder CN) und mindestens ein Wasserstoffatom am selben Kohlenstoffatom haften, z. B. das α -Aminoacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. α -Aminofettsäureester, z. B. Glykokoll-ester, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, liefern leicht Diazoester, z. B. Diazoessigester



(TH. CURTIUS, *J. pr. Ch.* [2] **38**, 401 [1888]; O. SILBERRAD, *Soc.* **81**, 600 [1902]). Es ist eine eigentümlich riechende, gelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit, in Wasser wenig, in den meisten organischen Solvenzien spielend löslich. Diazomethan $CH_2 \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ N \end{array}$ gewinnt man durch Einwirkung von Alkalien auf Nitrosomethylurethan, $CH_3-N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, (H. v. PECHMANN, *B.* **27**, 1888 [1894]). Es ist ein gelbes, geruchloses, sehr giftiges Gas. Im Diazoessigester kann N_2 leicht und glatt entfernt werden, indem

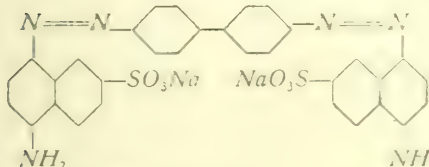


etc. in das Molekül des Essigesters eintreten. Aus Diazomethan gewinnt man analog Methylalkohol, Chlormethyl, Methylenjodid etc. Es ist ein Methylierungsmittel, das manchmal zum Ziele führt, wenn alle anderen Alkylierungsmittel versagen.

Literatur: A. HANTZSCH, *Ch.* **V**, 1903, Bd. VIII, 1. — O. GERNGROSS, in TH. WEYLS Methoden der organischen Chemie. 1911, Bd. II, S. 813.

G. Cohn.

Diazurin B (Bayer) ist der substantive Disazofarbstoff aus Dianisidin und



2 Mol. α -Naphthylamin- β -sulfosäure Cl. *D. R. P.* 65262 (*Friedländer* **3**, 769). Dunkelblaues Pulver, gibt auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt ein wasch- und säureechtes Marineblau.

Ristenpart.

Dichlorbenzol s. Bd. II, 370.

Dichlorhydrin s. Chlorhydrine (Bd. III, 467).

Dichroismus. Manche Krystalle zeigen im durchfallenden Licht nach verschiedenen Richtungen verschiedene Farben. Z. B. erscheint der Turmalin oft in der Richtung seiner Achse schwärzlich, senkrecht dazu aber grün oder rot. Diese Erscheinung nennt man Dichroismus.

K. Arndt.

Dichte. Die Dichte von Gasen oder Dämpfen bezieht man meist auf Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck als Einheit. Wenn man diese „Dampfdichte“ mit 29 multipliziert, so erhält man das Molekulargewicht des betreffenden Gases. Flüssige und feste Substanzen bezieht man allgemein auf Wasser von 4° Um die Dichte zu bestimmen, mißt man das Volumen, welches eine bekannte Masse der betreffenden Substanz einnimmt, oder umgekehrt die Masse eines bekannten Volumens (s. Pyknometer). Wenn man die Masse in g, das Volumen in ccm mißt, so ist

$$\text{Dichte} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$$

Man kann demnach auch die Dichte als die Masse der Volumeneinheit bezeichnen. Weil die Masse der Volumeneinheit Wasser von 4° = 1 gesetzt ist, so kann man die Dichte auch folgendermaßen festlegen: die Dichte eines Körpers ist das Ver-

hältnis seiner Masse zu der Masse eines gleichen Volumens Wasser von 4°. Weil ferner die Massen proportional den Gewichten sind (aber nur am selben Ort!), so kann man das Verhältnis der Massen durch das Verhältnis der Gewichte ersetzen und darf für Dichte als praktisch gleichwertig den Ausdruck *spez. Gew.* gebrauchen, indem man setzt:

$$\text{Spez. Gew.} = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}}$$

K. Arndt.

Dichtungen und Dichtungsmaterialien bezwecken, den Durchtritt von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen durch die Unterbrechungen der Wandungen zu verhindern. Sehr wesentlich ist hierbei der Druckunterschied auf den beiden Wandungsseiten und die Stetigkeit bzw. der Wechsel der Dichtungen sowie ihre Sicherung. Ständige Dichtungen werden durch Verschmelzen der Wandränder hergestellt, z. B. bei Glas, Quarzglas und bei den Metallen, wie Blei, Aluminium, Eisen, Kupfer, in neuester Zeit mittels der autogenen Schweißung (Bd. II, 43) oder mit Thermit (Bd. I, 335). Die Dichtung erfolgt also mit dem gleichen Material, aus dem die Wandung besteht, und hat bei entsprechender Ausführung die gleichen mechanischen Eigenschaften. Gasometer, Behälter, Dampfkessel, Leitungen für Dampf, Preßluft etc. werden in dieser Weise selbst für sehr hohe Drucke abgedichtet. Minder fest sind gewöhnlich die Lötungen, weil sie die Benutzung eines fremden Materials erheischen, haben aber den Vorteil der leichteren Herstellung und, falls es nötig sein sollte, bequemerer Lösung, meist durch einfache Erhitzung, während die geschweißten Dichtungen nur durch Trennung, Durchschneiden — heute z. B. mittels des Schneidverfahrens (Bd. II, 51) — d. h. unter Materialverlust, aufgehoben werden können. Gewöhnlich versteht man unter Dichtungen aber nur solche Verbindungen von Wandungen, bei denen besondere Dichtflächen verwendet werden, die entweder direkt oder mit Zuhilfenahme von geeigneten Dichtungsmaterialien in gegenseitige Berührung gebracht werden. Man kann unterscheiden: *a)* ebene, *b)* konische und *c)* zylindrische Dichtflächen.

a) Ebene Dichtflächen zerfallen in: 1. Nietungen, 2. Schliffflächen- und 3. Flanshdichtungen.

1. Nietungen werden in der Weise hergestellt, daß die einander zugepaßten Flächen mit Nieten fest zusammengezogen und die Fugen verstemmt werden, mitunter auf beiden Seiten der Bleche, um doppelte Sicherheit zu erzielen. Auch die Köpfe der Nieten werden durch Hämmern oder Pressen — hydraulische Nietung — fest gegen ihre Unterlagen abgedichtet.

Nietungen sind überaus gebräuchlich bei Behältern für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper, desgleichen bei Leitungen für diese, und haben namentlich infolge der maschinellen Durchführung einen hohen Grad von Zuverlässigkeit erreicht. Beim Undichtwerden, besonders infolge Rostens, aber auch infolge von Druckbeanspruchung sind die Nietungen leicht nachzuarbeiten und, falls erforderlich, zu trennen. Als ebene Flächendichtung kann man auch die Umbördelung nach dem *D. R. P.* 226904, von PARKINSON und WOODALL, ansehen, bei der ein in die Bohrung der Fläche eingeführtes Rohr mit einem inneren Rand versehen wird, der sich durch Zurückschrauben einer konischen Spindel gegen die Außenseite der Fläche fest gegenpreßt und somit eine dichte Verbindung des Rohrrandes mit der Fläche hervorbringt. Die Nietung wird bei zarten Metallen, wie Eisen, Kupfer, Aluminium, Nickel, angewendet. Die Abwesenheit fremder Metalle macht sie als reinmetallische Dichtung, namentlich für chemische Zwecke, wertvoll.

2. Die Schliffflächenabdichtung kommt in erster Reihe bei Schiebern und Ventilen in Verwendung. Der Druck zum Aufeinanderpressen der Dichtflächen ist bedeutend geringer als bei den Nietungen, aber immerhin noch mitunter so beträchtlich, daß man, wo es angängig ist, den Überdruck selbst zur Abdichtung mitbenutzt, indem man die Dichtungsfläche auf der Hochdruckseite anordnet, z. B. bei Rückschlagventilen und Schiebern. Die besonders bei Schiebern hiermit verbundene Beeinträchtigung der Beweglichkeit läßt sich durch vorübergehende Aufhebung des

Überdrucks durch Umleitung od. dgl. aufheben. Die Breite der Dichtflächen richtet sich nach dem Überdruck und nach dem Material der Dichtflächen, ferner nach dem abzudichtenden Medium.

Äther muß daher eine viel größere Dichtfläche erhalten als Schmieröl, und Gase eine besonders große. Bei Gasen steigert man daher die Wirkung der Flachendichtung durch Bestreichen mit einem zähen Fett, z. B. Vaseline, Lanolin bei Exsiccatordeckeln, oder feuchtet die Dichtflächen mit einer indifferenten Flüssigkeit an. Vollkommen trockene Gase sind bei ebener Schliffflächenabdichtung sehr schwer abzudichten. Bei periodischen Abdichtungen wird meist der Sitz aus einem Material anderer Härte gefertigt als der Deckel. Im Gegensatz zur Nietungsabdichtung wird für Schliffflächen hartes Material bevorzugt, z. B. Stahl, Gußeisen, Messing, Nickel, Hartblei, Hartgummi, Porzellan, Steinzeug, Glas etc., doch auch Holz, namentlich für Flüssigkeiten wegen der durch die Aufquellung erzielten Anpressung. Die Schliffflächenabdichtung gehört zu den am leichtesten herzustellenden und zu lösenden Dichtungen, erfordert aber sehr sorgfältige Anfertigung.

3. Flanschdichtungen stehen in der Herstellung und Lösung der Dichtung zwischen den beiden ersten Untergruppen. Sie kommen namentlich in Frage bei Gefäßen und Rohren, die entweder direkt mit ihnen versehen oder aber nur in Form von umgebördelten Rändern angebracht werden, über die noch besondere Flanschringe für die Bolzen gestülpt sind. Auch können die Flansche angeschraubt, genietet oder geschweißt sein. Die Breite der Flanschflächen sowie ihre sonstige Beschaffenheit hängt von dem Überdruck ab, desgleichen die Stärke der Zusammenpressung durch die Bolzen.

Die Dichtflächen sind gewöhnlich nicht glatt, sondern werden mit konzentrischen Riefen, Rillen, Wellenbergen und Wellentälern — gewöhnlich einander entsprechend —, oft auch mit Nut und Feder, versehen, damit das später zu besprechende Dichtungsmaterial festgehalten wird. Zur Abdichtung dient meist nur der zwischen den Bolzen liegende Flächenraum; die Mitverwendung des anderen Raumes hat nur dann einen Zweck, wenn die Bolzen selbst durch besondere Mittel abgedichtet werden. Die starke Beanspruchung der Flanschflächen erfordert entsprechende Verstärkung der benachbarten Rohrteile; bei den starren keramischen Materialien wie Glas und Steinzeug macht man daher die Flanschsätze äußerlich konisch und fängt sie mit konisch gebohrten Schellen ab, die die Flansche aneinanderpressen. Diese Ausführung empfiehlt sich namentlich bei Druckleitungen. Das spröde Material des Hartgummis kann in gleicher Weise verflanscht werden. Nicht zu lange starre Rohre aus Steinzeug oder Glas werden oft unter Benutzung von weichen Dichtungsmaterialien wie Gummi mit Gewebeeinlage zwischen 2 Flanschen eingeschaltet und mit langen Zugankern gegen die Flansche abgedichtet. Die Dichtungsringe liegen hierbei vorteilhaft in vertieften Ringen, die den Austritt nach außen verhindern, und die in kräftiger Ausführung gehaltenen Zuganker werden gegenseitig versteift oder durch die Flanschen gesichert, um keinen seitlichen Druck hervorzurufen, der die Glasrohre zertrümmern würde. Hierher gehören die Abdichtungen der Mannlöcher, Türen und Fenster, die des besseren Abschlusses wegen besondere Dichtflächen — Nuten — erhalten und durch Riegel, Schlösser u. dgl. gesichert werden, Dielen, Wände etc., die gegeneinander mit Nut und Feder und vielfach noch mit besonderen Materialien abgedichtet sind. Auch über die Fugen genagelte oder geschraubte Leisten bewirken Abdichtung gegen Gase für Ventilationszwecke oder gegen staubige Materialien bei Müllereien u. dgl. Zum Schutz gegen den Durchtritt von Feuchtigkeit werden die Zwischenräume mit faserigem Material wie Hanf, Lappen, die oft mit Teer getränkt sind, verstopft, kalfatert, nachdem bei Wasserkästen u. dgl. die Aufquellung durch Abfangen mit Zugankern in Schranken gehalten ist.

Während bei den Flanschen die Anpressung außerhalb der Dichtflächen bewirkt wird, wird namentlich bei kleineren Flächen, z. B. Armaturteilen, die Verschraubung in das Innere verlegt und die Abdichtung als Ringfläche gestaltet, die entweder rein metallisch oder unter Benutzung von Dichtungsmaterialien erfolgt. So werden z. B. Hähne, Ventile mit Außengewinde und daran sich anschließender Ringdichtfläche versehen, der am besten eine vertiefte Ringfläche entspricht, damit die Dichtung nicht beim Verschrauben herausgedrückt wird. Wegen der gleichzeitig drehenden Bewegung der Abdichtung wählt man hier besser härtere Dichtungsmittel wie Blei-, Kupfer-, Drahringe, während Gummiringe mit besonderem glatten Metallring bedeckt werden müssen, der auf sie nur den Druck, aber nicht die Drehung überträgt. Bei geringerer Anpressung ist dies nicht nötig, z. B. bei Konservenglasdeckeln, wo weicher Gummi genügt, ev. mit Gewebeeinlage. Auch die mannigfachen Schlauchkupplungen mit ringförmiger Dichtscheibe gehören hierher, wobei aber auch die Anpressung durch eine Überwurfmutter oder einen Bajonettverschluß erfolgen kann, wodurch die Verbindung und Lösung beschleunigt wird.

Die Benutzung des Überdrucks zum Anpressen ist bei den eigentlichen Flanschdichtungen nur möglich, wenn es sich um offene Gefäße handelt. Bei geschlossenen Räumen können nur Mannlochdeckel, Türen u. dgl. von nicht kreisrunder Gestalt verwendet werden, die mit ihrer Schmalseite in die Längsseite der Öffnungen eingeführt werden. Hierbei empfiehlt es sich, die Bolzenmutter nach außen zu verlegen oder die Flanschen mit Bügeln zu versehen, wie bei den Mannlöchern. Einfacher einzubringen sind die Membranverschlüsse, d. h. Platten aus weichem Material wie Gummi, Leder od. dgl., welches die Dichtflächen durch den Innendruck abschließt. Die Dichtflächen werden bei größeren Öffnungen siebartig ausgeführt. Hierher gehören auch die Schlauchmembranen, d. s. Schlauche aus dünnem, weichem Material, z. B. Gummi oder Haut, welche an dem einen Ende offen sind.

Diese Schläuche gewähren nur in einer Richtung Durchgang, legen sich aber in der anderen mit ihren Flächen fest aneinander.

Die **Dichtungsmaterialien** sind je nach der Art der Dichtung und ihrer Beanspruchung verschieden.

a) Für *Flansche* richten sie sich in erster Reihe nach deren Beschaffenheit, ferner nach dem Material, das abgedichtet werden soll, besonders nach seiner Temperatur, nach dem Überdruck und nach der Stetigkeit bzw. dem Wechsel der Dichtung. Unbearbeitete Flansche bzw. solche mit nicht genau parallelen Dichtflächen erfordern dickere Einlagen und schärfere Anpressung; für gut gegeneinander abgepaßte genügen mitunter bereits papierdünne Flächen oder das Überstreichen mit einem Kitt oder Klebstoff, mitunter kann auch dieser fortfallen. Das Dichtungsmaterial muß gegen das abzudichtende Medium durchaus widerstandsfähig sein, darf also keine löslichen oder bei höherer Temperatur zerstörbaren Bestandteile enthalten. Es muß vor allen Dingen eine solche Zähigkeit besitzen, daß es sich dicht an die Flanschflächen bzw. seine Vertiefungen anlegt und weder zerquetscht noch herausgedrückt wird.

Diesen nicht immer leichten Anforderungen sucht man in verschiedener Weise nachzukommen. Weichgummischeiben genügen für nicht zu hohe Drucke kalter Medien bei gut vorgearbeiteten Flanschflächen, die mit Riefen oder Nuten versehen sind. Bedeutend größere Festigkeit erlangen sie aber durch Einlagen von Leinen- oder Baumwollgeweben, die vor dem Vulkanisieren eingefügt sind. Diese Dichtungen können sogar für überhitzten Dampf verwendet werden, falls die Flanschflächen entsprechend ausgeführt sind. Für noch höhere Temperaturen wendet man Asbestgewebe an, doch besitzt dieses eine viel geringere Festigkeit und muß daher in stärkerer Ausführung genommen werden. Der Gummi wird oft mit Korkpulver zur Erhöhung der Elastizität sowie mit Schwerspat, Gips, Talk u. dgl. versetzt (gefüllt), die Festigkeit wird aber durch diese Zusätze nur in begrenztem Umfang vermehrt. Besser wirken Zusätze von Fasern von Hanf, Baumwolle, Asbest u. s. w., falls sie innig mit der Gummimasse verbunden sind. Anstatt der Gewebeeinlagen werden auch gewebe, geflochtene oder geklöppelte Gurte und Schläuche benutzt, die mit Gummimasse vor dem Vulkanisieren getränkt werden. So legt SCHULTZE im *D. R. P.* 14788 das gewebte Band von Leinen, Hanf oder Baumwolle spiralförmig aneinander, trinkt es mit Gummi und vulkanisiert dann, während THOENES im *D. R. P.* 118152 in gleicher Weise mit Asbestschnur verfährt.

Zur Versteifung der Gummidichtungsringe versieht sie EWALD im *D. R. P.* 243966 mit einem Hartgummikern. Hierdurch werden sie besonders geeignet für Schlauchkupplungen, da sie leicht eingelegt und herausgenommen werden können. Noch größere Widerstandsfähigkeit wird durch metallische Einlagen geschaffen (RIECK, *D. R. P.* 6110), so nach LAESSIG, *D. R. P.* 10228, durch einen wellenförmigen Kupferfaden, der mit Kautschuk verklebt ist, und durch Drahtgaze nach HECHT & KÖPPL, *D. R. P.* 18736, die mit Gummilösung, Asbest, Bolus, Leinöl, Schwefel und Benzin vermischt, gepreßt und mit Wülsten versehen wird. Doch genügt oft bereits die lose Verbindung des Gummis mit den Metallen. Z. B. CARTER im *D. R. P.* 40894 hält konzentrisch mit dünnen Streifen verbundene rautenförmige Gummiringe mittels Bleiringe von rechteckigem Querschnitt getrennt und bewirkt hiermit, daß beim Zusammenpressen die Gummiringe sich abflachen, aber durch die dazwischenliegenden Bleiringe am Ausweichen gehindert sind.

Die Elastizität des Gummis sucht man mitunter durch faserige oder pulverige Materialien zu ersetzen, die in Gewebeschläuchen eingeschlossen sind; so benutzen KOHSEL & SOHN im *D. R. P.* 6780 Faserstoffe mit gepulverten Mineralien, HÄRTL, im *D. R. P.* 62417, Holzzellstoff, ZANKL im *D. R. P.* 72863 Faserstoff, gemischt mit geschlämmtm Ton oder Kreide im Verhältnis von 4 : 1, und ADOLPH im *D. R. P.* 66686 Tonerde, Holzsägemehl und Sand und trinkt das Ganze mit Zement behufs Abdichtung von Mannlöchern. Überhaupt eignen sich Schläuche ganz besonders für Mannlöcher.

Besonders häufig wird Asbestfaser als Schnur, Gewebe oder Pappe gewählt. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und schwache Alkalien sowie gegen hohe Temperaturen macht sie gerade für chemische Prozesse sehr wertvoll; doch ist sie sehr ungleich in ihrer Beschaffenheit. Die Festigkeit in gesponnener oder verwebter Form hängt insbesondere von ihrer Länge ab, die für die Verarbeitung die gute Verfilzung und Verflechtung bedingt. Die Asbestdichtung muß vor dem Einlegen mit Wasser, Öl oder für Säuren mit Wasserglaslösung angefeuchtet werden; doch wird ihre Festigkeit hierdurch beträchtlich verringert und die Verlegung bei senkrechten Dichtflächen erschwert. Man hilft sich so, daß man vor dem Einlegen die Dichtflächen mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt, und klebt so gewissermaßen die Asbestdichtung fest. Größere Steifheit haben gewebe Flanschringe, doch auch sie blasen verhältnismäßig leicht aus. Man verstärkt daher die Asbestdichtungen in ähnlicher Weise, wie bei den Gummidichtungen angegeben, mit Metallen, die teils als Unterlage bei der Antertigung dienen, teils nachträglich in die Masse eingedrückt werden oder als Umhüllung ausgebildet sind.

Für viele Zwecke genügen zur Abdichtung Metalle ohne Packungsmaterial, allerdings dürfen sie nicht zu hart sein, damit sie sich der Dichtfläche anschmiegen können. So wird namentlich Blei für Gewindedichtungen genommen und halt selbst hohem Druck stand, vorausgesetzt, daß es durch eine Nut am Herausquellen verhindert wird. So dichtet MICHAEL, *D. R. P.* 78815, mit spiralförmig aufgewickeltem Profildraht ab, der durch radiale Bänder zusammengehalten wird, und DEISENHOFER,

D. R. P. 57423, formt die Metaldichtungsscheibe mit dicht aneinander liegenden konzentrischen Riefen, die beim Zusammenpressen der hervorragenden Ringe diese in sich aufnehmen. Nachgiebiger beim Zusammenpressen ist nach *KOCH (D. R. P. 127759)* Metallblech in Plattenform, der mit Drahtgewebe versteift wird und noch die für manche Zwecke vorteilhafte Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit besitzt.

Ersatzstoffe für Kautschuk kommen in den mannigfachsten Formen vor. *KIRCHHOF* trankt (*D. R. P.* 115234) Hadernstoffpappe mit Blutalbumin, speziell für Dampfdichtungen. Durch die Hitze gerinnt das Albumin und gibt dampfdichten Verschuß; es ist billiger als Gummi, verbrennt aber nicht wie dieser. *WALTER* pergamentiert (*D. R. P.* 179030) die aus Papiermasse geformte Dichtung an der Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzink, speziell für Nahrungsmittel. Ähnlich zusammengesetzt ist die Vulkanfaser (s. d.), die durch Behandlung von Baumwolle mit Chlorzink entsteht. Sie kann nicht für heiße Dichtungen verwendet werden, eignet sich aber vorzüglich für kalte, selbst unter hohen Drucken z. B. für komprimierte Kohlensäure. Im Gegensatz zu Gummi wird von Ölen, Benzin, Petroleum etc. nicht angegriffen die aus Gelatine mit Chromsäure hergestellte elastische Masse, desgleichen mit Bakelit versetzte Faserstoffe. *LOIDL, D. R. P.* 21916, empfiehlt für hohen Druck und Hitzegrad in mehreren Schichten miteinander gekreuzt durch Wasserglas geleimtes Holz furnier, das vor dem Gebrauch in Wasser getaucht werden muß. Leder wird für nicht zu große Dichtflächen vielfach benutzt, auch für Gewinde mit Dichtflächen, desgleichen eine als Klingerit bekannte Masse aus Leder und Gummi, die für Wasser und Dampf sehr geeignet ist, aber z. B. für Salmiak und Ammoniak nicht verwendet werden darf. Dem Leder zieht *CAHUT (D. R. P. 179927)* ungegerbte Haut vor, die in besonderer Weise vorbereitet wird. Auf andere Ersatzstoffe kann hier nur hingewiesen werden.

b) Konische Dichtflächen zerfallen in: 1. erst beim Anpressen konisch werdende, 2. konische Schliffflächen- und 3. konische Raumdichtungen.

1. Erst beim Anpressen konisch werdende Dichtungen werden am einfachsten durch den üblichen Flaschenverschluß verdeutlicht. Der meist zylindrische Stopfen aus Kork oder Gummi wird beim Einpressen in die konische Flaschenmündung ebenfalls konisch und dichtet infolge des Bestrebens, die zylindrische Gestalt wieder anzunehmen, also infolge seiner Elastizität, gut ab.

Bei der Abdichtung gegen höheren Druck wird gewöhnlich dieser zur Anpressung mitbenutzt, z. B. bei Flaschen mit Selterwasser oder Sekt der Stopfen so tief in den Hals eingedrückt, daß er sich gegen den inneren Konus legt und so selbst abdichtet. Auch der äußere Konus wird in gleicher Weise abgedichtet bei der Flüssigkeitssterilisierung, wenn die erhitzten Flüssigkeiten erkalten. Von der Elastizität des Holzes macht man bei der Dichtung von Bohrungen Gebrauch, indem man in die zylindrische Öffnung einen konischen Pflock eintreibt und somit auch diese konisch gestaltet. Dünnes Blech, zu einem zylindrischen Rande aufgebogen, wird durch einen Deckel mit konisch gedrücktem Rand so hervorragend bei Konservendbüchsen, Calciumcarbidbehältern etc. abgeschlossen, daß die Luftkeime oder Gase nicht hindurchtreten können, selbst wenn wie bei den Konservendbüchsen der Atmosphärendruck darauf einwirkt.

Konisch gebohrte Löcher werden oft durch warm eingezogene Nietbolzen verschlossen, die durch das Hämmern selbst eine konische Gestalt annehmen und durch die Köpfe an beiden Seiten der Wandung einen festen Halt erlangen. In ähnlicher Weise werden bei Dampfüberhitzern die Stirnwände mit konischen Bohrungen versehen, in die die Überhitzerrohre eingewalzt und beiderseitig schwach aufgeweitet werden. Noch intensiver wirkt die mehrmalige wellige Verwalzung der übereinander gestülpten Rohrenden, sie widersteht selbst hohen Drucken bei hohen Temperaturen.

Erfordern diese Abdichtungen besondere Vorrichtungen, so sind die Gewindedichtungen sehr leicht auszuführen. Muffen-, Flanschen- und Wandungsgewinde werden gewöhnlich zylindrisch angefertigt, dagegen die Gewinde von Bolzen und Rohren schwach konisch. Wird also das eine Gewinde mit dem anderen verschraubt, so tritt eine Aufweitung und infolgedessen Festpressung ein, die meist durch Zusatz von Hanf und Mennige völligen Abschluß herbeiführt. So werden Gasleitungsrohre mit Überschraubmuffen, Dampfrohre mit Überschraubflanschen dicht verbunden, aber auch kleine Gewindebohrungen durch Schraubbolzen abgedichtet. Für größere Überdrücke genügen allerdings diese Verschraubungen nicht.

Die *MANNESMANNRÖHRENWERKE* verschrauben (*D. R. P.* 256874) Rohre ganz besonders dicht miteinander, indem an ihr Außengewinde eine konische Fläche angesetzt wird, die sich beim Verschrauben gegen eine zylindrische des Nachbarrohrs fest gegenpreßt. Auch leicht erstarrende Körper wie Harze werden zur konischen Abdichtung benutzt z. B. bei hochgradigen Thermometern, wo sie nach der Einfüllung von Stickstoff oder Kohlensäure sich gegen die sich verengende Öffnung drängen und die Zuschmelzung ermöglichen. Falls die Reibung der konischen Dichtung nicht ausreicht, den Überdruck zu überwinden, muß durch Verschraubung mit Bolzen, Zugstangen u. dgl. eine Sicherung hergestellt werden. Leicht handlich ist auch der Flaschenverschluß gewisser kohlen-saurer Wässer, der aus einer mit Gummischlauch überzogenen Metallscheibe besteht, die nur bei Dehnung des Gummischlauches, also bei Verminderung seiner Wandstärke, in den Flaschenhals eingeführt werden kann, aber in gewöhnlichem Zustand einen größeren Durchmesser besitzt und sich daher von innen fest gegen die Öffnung legt.

Von Dichtungsmaterialien kommen außer den genannten in Frage: faserige und breiige Substanzen wie Ton, Lehm, Mörtel, Gips, Schwerspat, Kite, Klebemittel, Metalle, Gewebe, Schwämme, meist in feuchtem Zustand.

2. Konische Schliffflächen-dichtungen eignen sich besonders für harte Materialien wie keramische, metallische, aber auch spröde, wie Hartgummi, Horn

u. dgl. Das einfachste Beispiel ist der Verschluß einer Flasche mit eingeschlifffenem Glasstöpsel, der bei Flüssigkeiten absolut sein kann, da diese durch Eintritt in die Dichtflächen die Abdichtung vergrößern.

Andererseits kann hierdurch aber der Stopfen sich festsetzen, falls die Flüssigkeit durch chemische oder physikalische Einwirkung in den festen Zustand übergeht, z. B. Natronlauge sich in Soda umwandelt. Für feste Substanzen wie Pulver werden die konischen Flächen gewöhnlich mit dünnem, schmiegsamem Papier belegt, für Gase werden sie mit zähen Flüssigkeiten, wie Öl, Lanolin, Vaseline, eingerieben oder mit flüssigen Säuren, wie Schwefelsäure, wenn diese gegen die Gase indifferent sind. Die gleiche Abdichtung wird bei Glasrohrverbindungen angewendet, indem das eine Glasrohr verengt, das andere aufgeweitet wird. Die Sicherung gegen das Abgleiten erfolgt durch außen angebrachte Gummi- oder Federverbindungen. Für absolutes Vakuum, wie es bei Quecksilberkämpfen erforderlich ist, wird der Glaskonusschliff nach dem *D. R. P.* 267394 der QUARZLAMPEN-GESELLSCHAFT mit Quecksilber derart überschichtet, daß es in jeder Lage der Dichtung den Konus bedeckt. Auch Glashähne gehören zu den konischen Dichtungen, sie werden gewöhnlich mit zähflüssigen Mitteln geschmiert. Für fettauflösende Flüssigkeiten empfiehlt HEIMANN (*D. R. P.* 278510) eine Mischung von 6 T. Glykose mit 1 T. Glycerin und 2 T. gebrannter Magnesia, die unter Flockengraphitzusatz so lange gerührt wird, bis Bindung eintritt. Die Abdichtung verstärkt GEPPERT durch ein an den Hahnmantel angesetztes Vakuumgefäß und verhindert so das Herausdrücken des Hahnkükens durch Überdruck. Steinzeughähne dichten gewöhnlich ohne Schmiermittel vollkommen ab, werden aber meist nur für Flüssigkeiten angewendet, die selbst schmierend und abdichtend wirken. Rotierende Wellen erhalten oft zwecks Abdichtung einen schwach konischen Bund, der gegen eine gleich gestaltete Wandungsbohrung sich anlegt, z. B. bei Zentrifugalpumpen und Exhaustoren; die Reibung ist hierbei viel geringer als bei Stopfbüchsen. Daher wird die Konuswellendichtung auch bei Anzeigeapparaten angebracht, bei denen die Wandreibung das Meßresultat beeinflussen würde. Die Konusabdichtung wird mit Klingeritkonussen (*Ch. Ztg.* 1913, 1288) sogar für 80 *Atm.* Überdruck ausgeführt bei 2000 Umdrehungen pro Minute.

Soweit nicht der Überdruck zum Anpressen des einen Konus auf den anderen benutzt werden kann – also z. B. bei Gefäßen, deren Innenraum zugänglich ist –, muß durch Bolzen oder Verschraubung z. B. durch Überfangmutter die Zusammenpressung bewirkt werden. Man dichtet so mit rein metallischer Dichtung gegen Drucke von Hunderten von Atmosphären ab (*Ch. Ztg.* 1913, 1288). Gewöhnlich wendet man für die Konusse Materialien von etwas verschiedener Härte oder etwas verschiedener Konizität an, um durch die Anpressung einen vollkommenen Ausgleich zu erzielen.

Eine vielbenutzte Vereinigung der Verschraubung mit der konischen Flächendichtung stellen die beiderseitig konischen Rohrgewinde dar, die zur Abdichtung komprimierter Gase ohne Zuhilfenahme von Dichtungsmitteln dienen, also Drucken bis zu mehreren 100 *Atm.* gegenüber standhalten.

An und für sich werden für die konischen Schliffflächen die gleichen Dichtungsmaterialien benutzt wie für die Flanschverbindungen. Für Gase reichen aber oft zähe Flüssigkeiten aus, falls nicht überhaupt darauf verzichtet wird. Natürlich muß dann die Anpressung bedeutend stärker ausfallen.

Zu den konischen Schliffflächenabdichtungen kann man auch die Kugelflächenabdichtungen rechnen, welche namentlich bei Kugelventilen in Frage kommen. Sie haben gegenüber den konischen den Vorteil, daß die Dichtfläche wechseln kann, sind aber meist nicht absolut dicht, weil die Herstellung und Aufrechterhaltung der vollkommenen Kugelgestalt große Schwierigkeiten macht. Gewöhnlich wirken sie durch den Überdruck abdichtend und am sichersten dann, wenn die Dichtflächen mit Flüssigkeit benetzt sind, also bei Einschaltung in Flüssigkeitsleitungen.

3. Konische Raumdichtungen sind ringförmige Räume von nach außen hin abnehmender Breite, die mit Dichtungsmaterial gefüllt sind. Um dieses einzulegen, müssen die Begrenzungswände in lösbarer Verbindung miteinander stehen, es handelt sich daher um flanschartige Verbindungen, deren Dichtflächen nicht parallel, wie oben beschrieben, sind, sondern in der einfachsten Ausführung nach innen zu vertieft.

Wird der Dichtungsraum mit gleichmäßig starkem, elastischem Material belegt, so ergibt sich auf der Innenseite eine schwächere und auf der Außenseite eine stärkere Pressung, und der Überdruck im Innern drängt das Dichtungsmaterial gegen die Verengung des Dichtungsraums. Richtiger ist es natürlich, von vornherein dem Dichtungsmaterial einen konischen Querschnitt zu geben.

Als Dichtungsmaterialien kommen für die konischen Raumdichtungen in Frage die bereits bei den Flanschen erwähnten, doch wird hier mehr Wert auf Zähigkeit als auf Festigkeit gelegt, da die Beanspruchung auf Zusammenpressung besonders in Frage steht. Also leserige, bringe Substanzen. Kitte, Leder, Gummi, Papierstoff, Schnüre, Gewebe, Geflechte, vermischt oder getränkt miteinander, entsprechen den meisten Ansprüchen. Für größere Drucke werden Metalle verwendet, weichere und härtere, in letzterem Fall aber ebenso wie die Wandungen der Dichtungsräume, sauber bearbeitet und zugepaßt.

c) Zylindrische Dichtflächen können unterteilt werden in: 1. solche mit oder ohne elastische Dichtungsmittel, 2. Muffendichtungen und 3. Flüssigkeitsverschlüsse.

1. Zylindrische Dichtflächen mit und ohne elastische Dichtungsmittel werden am einfachsten gekennzeichnet durch die Gummischlauchanschlüsse, d. h. durch die Verbindung von Rohrenden mit übergestülpten Schlauchstücken.

Hierbei kann die Verbindung eines Rohrendes mit einem Schlauchstück als zylindrische Dichtung ohne besonderes Dichtungsmittel und die Verbindung zweier Rohrenden mittels eines Schlauchstücks als solche mit Dichtungsmittel aufgefaßt werden. Soll das Abgleiten der Schlauchdichtung vermieden werden, so wird das Rohrende auf der Außenseite gerieft, gewellt, gewulstet, kurz mit Erhöhungen und Vertiefungen versehen, damit das Schlauchstück abwechselnd aufgeweitet und verengt wird. Noch besser wirkt die Verschnürung, die selbst sehr hohen Drucken widersteht, falls das Schlauchstück druckfest ist, also z. B. mit Stoff-, Drahteinlagen oder in anderer Weise gesichert ist. An Stelle der Umschnürung kann eine aufgesteckte Hülle, Rohrstück, Muffe od. dgl. verwendet werden, um den Druck abzutangen und die Reibung zu vermehren. Doch müssen die Rohrenden selbst gegeneinander verfestigt werden, um namentlich bei Druck ihre Trennung zu verhindern. So dichten MÜLLER und MINICH (*D. R. P.* 76008) die zylindrischen Flanschränder mit einem elastischen Ringstreifen ab, der durch einen mehrteiligen Muffenring festgehalten wird. Hierher gehört auch das Fahrradreifenventil, ein Rohrstück mit Öffnung in der Wandung, die durch einen Gummischlauch überdeckt wird. Bei Innendruck im Rohr dringt Luft nach außen, bei Außendruck aber nicht nach innen, und da diese Dichtung mit ihrer Innenseite mit dem Reifeninnern in Verbindung steht, so wirkt sie als Rückschlagventil in dem Sinn, daß wohl Luft eingeblasen, aber nicht abgelassen werden kann. Ebenfalls selbsttätig abdichtend wirkt die Manschettendichtung, d. h. aus elastischem Material eine zylindrische Hülle, die flanschartig mit ebener Fläche oder einer zweiten zylindrischen Hülle verbunden ist. Die Abdichtung erfolgt also von Rohr zu Fläche oder Rohr zu Rohr. Manschettendichtungen von Fläche zu Rohr werden z. B. benutzt bei hydraulischen Pressen und bei Wasserdruckreglern von BLANCKE & Co., wo eine Ventillfläche gegen einen Zylinder dicht zu halten ist, bei Kühlapparaten zur Abdichtung der Rohre gegen die Wandung. SORGE (*D. R. P.* 175287 und 210040) bildet die Manschette aus einer gelochten Gummiplatte, deren Lochrand sich in Zylinderform gegen die Rohrwand legt und auch genügende Wandstärke erhält, falls die Platte verdickt wird. Ein Beispiel der Abdichtung von Rohr zu Rohr ist die bekannte Druckwasserleitungsschlauchkupplung der Laboratorien. Hier legt sich die äußere zylindrische Hülle gegen die Innenwandung der Kupplung und die innere gegen die Außenwandung des Wasserleitungshahns, und da die Verbindung beider Hüllen nach außen nicht entweichen kann, wird vollständig dichter Abschluß nach allen Seiten hin erwirkt.

An Stelle der Außendichtung kann auch das Schlauchstück in das Rohrrinnere verlegt werden, sich also durch den Innendruck gegen die Innenwandungen pressen. Man kann so gegen sehr hohe Drucke abdichten, vorausgesetzt, daß die Durchgangsverengung nichts schadet und die Rohrenden an ihrer Trennung gehindert sind. Natürlich müssen die Stoßfugen sehr schmal sein. In ähnlicher Weise dichtet RABE (Deutsch. Reichsges.-Musterschutz 290761) ein Metallrohr mit einem Glasrohr ab, indem er das Schlauchstück nach innen verlegt.

Zylindrische Dichtflächen ohne elastische Dichtungsmittel sind z. B. in nachgiebiges Material hineingetriebene Stifte, Stangen u. dgl. Dichtigkeit wird hier nur erreicht, wenn eine gewaltsame Erweiterung der Öffnung hervorgerufen wird, welche einen kräftigen Gegendruck hervorruft. Als solche Materialien kommen in Frage Holz, Leder, Mauerwerk, weiche Metalle von zäher Beschaffenheit; doch kann auch umgekehrt das Material hart und der Stift nachgiebig sein. Soll unter Aufrechterhaltung der Dichtigkeit eine Bewegung des zylindrischen Teiles in seiner Hülle stattfinden, z. B. Drehung, achsiale, spiralförmige oder pendelartige, so werden meist Stopfbüchsen angewendet (s. d.). Einen Ersatz der Stopfbüchsen bilden die Labyrinthdichtungen, d. s. sehr lange zylindrische Dichtungen — etwa das 10fache des Durchmessers —, die in bestimmten Abständen kleine Erweiterungen enthalten; in denen sich der Überdruck treppenartig abdrückt. Auch die Einbettung von mehreren genau geschliffenen, dicht aneinander stößenden Ringen rechteckigen Querschnitts zwischen Welle und Hülle gibt einen hohen Grad von Abdichtung bei äußerst geringer Reibung, z. B. für Meßinstrumente. Handelt es sich nur um hin- und hergehende Bewegung, so wird die zylindrische Dichtung häufig durch Umhüllung mit einer nachgiebigen Membran, einem Schlauch od. dgl. ersetzt.

Bei den zylindrischen Dichtungen sind entweder elastische Dichtungsmittel gebräuchlich, wie Gummi, Sonjatin, Kautschukband (Isolierband), Asbestpapier und -faser, Papier, Band, Gewebe, oder feste wie Lack, Kitte, oder erstarrte Substanzen wie Schwefel, Blei, Zinn, Salze oder schließlich Flüssigkeiten wie Wasser, Lösungen, Öle, Fette.

2. Muffendichtungen bestehen aus der Erweiterung des einen Rohrendes, in die das andere hineingeschoben wird, während der Zwischenraum mit einem Dichtungsmittel angefüllt wird. Zur besseren Lagerung des eingeschobenen Rohrendes wird die Muffe an der Ansatzstelle mit einer Verengung versehen, die einen nur wenig größeren Durchmesser als das eingeführte Rohrende hat. Die Wandungen des Muffendichtungsraums sind glatt oder gerillt, gerieft, gewellt, damit das Dichtungsmaterial besser anhaftet.

Oft werden die Muffen einer Vorbehandlung unterworfen, die die Adhäsion des Dichtungsmaterials erleichtern soll. Für Muffen, die mit geschmolzenem Blei ausgefüllt werden sollen, verzinkt

z. B. EBBINGHAUS (*D. R. P.* 267919) die Oberflächen, und FRITZ (*D. R. P.* 205873) die Steinzeugmuffen unmittelbar nach dem Brande mit Öl- und Harzanstrichen für die Abdichtung mit Asphaltmasse. Das Dichtungsmaterial wird gewöhnlich nach dem Einstecken des Rohrendes in die Muffe eingeführt. Sollen die Muffen vergossen werden, so verstampft man den unteren Raum mit Asbestschnur od. dgl., damit das flüssige Material nicht durchläuft.

Das Dichtungsmaterial hängt von der Beschaffenheit der Muffen und dem abzudichtenden Medium ab. Bei gußeisernen Muffen wird meist geflochtener Packstrick, der mit Asphalt oder Teer getränkt ist, verwendet, gewöhnlich aber nur als Unterlage für geschmolzenes Blei. Asbest vertritt häufig die Hanfschnur. Gummi wird als Massivring oder Hohlring verwendet, in letzterem Fall meist mit Flüssigkeit unter Druck gefüllt (OESTEN, *D. R. P.* 29727). Das geschmolzene Blei wird nach BÜHNE, *D. R. P.* 164369, durch Bleifasern ersetzt, vor denen es den Nachteil haben soll, daß es sich in kaltem Zustand zusammenzieht und von den Wandungen trennt. Die Verpackung mit Asbest, Hanf und Blei ist für Wasser- und Gasleitungen gebräuchlich. Für Steinzeugrohre, wie sie in der chemischen Industrie für saure Flüssigkeiten und Gase oft verwendet werden, ist Asbest in Form von Pulver, Faser, Schnur, gemischt mit Asphalt, gebräuchlich, der in angewärmtem Zustand in die Fuge eingepreßt wird. Aber auch Kitten aus Lehm und Teer werden benutzt oder mit Wasser oder schwacher Wasserglaslösung angerührte Pulver wie Schwespat, Gips, Lehm. Es soll hier auch auf die Dichtungsmaterialien der Flansche verwiesen werden.

3. Flüssigkeitsverschlüsse für Rohrverbindungen können als zylindrische Dichtungen aufgefaßt werden, deren Ringraum mit Flüssigkeit angefüllt ist. Die seitliche Begrenzung wird durch Innen- und Außenwandungen bewirkt, über die oft das obere Rohr hinüberraagt, namentlich wenn Flüssigkeit aus der Rohrleitung mit dem Flüssigkeitsverschluß nicht zusammentreffen soll, z. B. beim Zuführen von Flüssigkeiten in Gasräume oder bei der Abführung von Kondensaten aus Gasleitungen. Die äußere Umgrenzung der Flüssigkeitsverhältnisse richtet sich nach den örtlichen Verhältnissen.

So kann jedes Rohr seinen eigenen ringförmigen Verschluß haben, es können aber auch mehrere Rohre einen gemeinsamen Verschluß erhalten, z. B. einen Kasten, durch dessen Boden die Rohre als Stützen hindurchragen. Der Anschluß der einzelnen Verschlüsse geschieht durch Bogenstücke, Verbindungskappen od. dgl., der Verschluß durch aufgesetzte Glocken. In gleicher Weise werden Gasometerglocken nach außen hin abgesperrt, indem ihre Wandung in einen Flüssigkeitsbehälter oder einen ringförmigen, mit Flüssigkeit gefüllten Raum eintaucht. Gase, die von Wasser leicht aufgenommen werden wie Ammoniak, werden durch Übersichtung des Wassers mit Öl isoliert. Rohrleitungen lassen sich durch Eintauchen in Flüssigkeit ebenfalls abschließen oder, falls sie starr montiert sind, durch Einfüllung von Flüssigkeit in ein das offene Rohrende umgebendes Gefäß. Ist dieses vollständig geschlossen, aber mit einer Ableitung versehen, so läßt sich durch die Flüssigkeit die Verbindung nach Belieben unterbrechen und herstellen. Den gleichen Effekt erreicht man mit einer Scheidewand, die nur am Boden einen absperrbaren Durchgang freiläßt, oder mit einem U-förmig gebogenen Rohr, das mit Flüssigkeit gefüllt wird. Als Dichtungsmaterialien dienen alle Flüssigkeiten wie Wasser, Öl, Quecksilber. Letzteres hat für viele Zwecke den Vorzug, daß seine Schichthöhe infolge des hohen spez. Gew. nur gering zu sein braucht und daß es sogar Wasserleitungen abdichten kann, falls der Druck nicht zu hoch ist. Im übrigen eignen sich die Flüssigkeitsverschlüsse nur für Gase, z. B. Leuchtgas. Für heiße Gase benutzt man oft Sandverschlüsse, die in gleicher Weise wie Flüssigkeitsverschlüsse gebaut, aber mit feinem Sand oder anderem pulverigen Material angefüllt sind. Sie halten gegenüber dem Feuerzeug genügend dicht und werden namentlich für die Feuerregelung anstatt der Schieber verwendet, z. B. bei Generatorfeuerungen, Schmelzprozessen. Als Übergang zwischen beiden Verschlüssen mögen auch die Schlammverschlüsse genannt werden, die infolge der Zähigkeit des Schlammes höheren Drucken als die reinen Flüssigkeitsverschlüsse widerstehen können, aber weniger zuverlässig sind, da sie leicht „ausblasen“.

Als Flüssigkeitsverschluß kann man auch die Dichtung mittels Capillarität bezeichnen, die umso größeren Drucken widersteht, je feiner die Poren sind. Hierauf beruht die Tatsache, daß feuchte Dichtungsmaterialien besser abdichten als trockene, und daß Gase unter nicht zu hohem Druck durch feuchte, poröse Wände vollkommen abgeschlossen werden können. Selbstverständlich wird durch zähe Flüssigkeiten die Wirkung noch mehr gesteigert.

(S. auch Hähne, Kitten und Klebemittel, Packung, Stopfbüchsen, Ventile.)

Rabe.

Dicköl dient als Bezeichnung: 1. für zur Sirupkonsistenz eingedicktes Leinöl, das in der Lack- und Ölfarbenfabrikation benutzt wird; 2. für Spicköl oder durch Stehenlassen an der Luft verharztes Terpentinöl, welches in der Porzellanmalerei zum Anreiben von Farben benutzt wird.

Dicksaft s. Zucker.

Didym ist der Name für ein von MOSANDER im Cerit aufgefundenes vermeintliches Element, welches später durch AUER VON WELSBACH in 2 neue Elemente Neodym, *Nd*, und Praseodym, *Pr*, zerlegt wurde (s. Erden, seltene).

Didymin s. Organpräparate.

Zernik.

Dielektrizitätskonstante. Zwei Metallplatten, welche einander parallel in geringer Entfernung gegenüberstehen, stellen einen Kondensator dar, auf welchem man Elektrizität in beschränktem Maße aufspeichern kann. Die Kapazität des Kondensators hängt nicht nur von der Größe der Platten und ihrem Abstand, sondern auch sehr wesentlich von der Art des sie trennenden Mittels, des Dielektrikums, ab. Sie ist z. B. doppelt so groß, wenn sich Petroleum zwischen den Platten befindet, als wenn sie nur durch Luft voneinander getrennt sind, d. h. es ist eine doppelt so hohe Spannung erforderlich, damit zwischen den Platten in Petroleum der Entladungsfunkle übergeht, als unter sonst gleichen Umständen in Luft, und man muß im ersten Falle eine doppelt so große Elektrizitätsmenge dem Kondensator zuführen, um ihn auf eine bestimmte Spannung, z. B. 100 Volt, aufzuladen, als im zweiten Falle. Der Zahlenausdruck für diese Eigenschaft ist die Dielektrizitätskonstante. Wenn man die Dielektrizitätskonstante des Vakuums gleich Eins setzt, so ergeben sich beispielsweise folgende Werte:

Substanz	Dielektrizitätskonstante
Luft von 0° und 760 mm	1,0006
Kohlendioxyd	1,0010
Petroleum	2,1
Benzol	2,29
Paraffin	2,1
Hartgummi	2,2–2,8
Gewöhnliches Glas	etwa 6
Schiefer	etwa 7
Marmor	8,3

Für Flüssigkeiten bestimmt man die Dielektrizitätskonstante am bequemsten, indem man einen Nickelbecher (oder Platintiegel) mit der betreffenden Flüssigkeit beschickt, eine Scheibe aus gleichem Metall als innere Elektrode einführt und die Kapazität dieses „dielektrischen Troges“ in der WHEATSTONEschen Brückenschaltung mit der bekannten Kapazität eines „Meßkondensators“ vergleicht.

Wenn aber die untersuchte Flüssigkeit den elektrischen Strom leitet, wenn auch nur wenig, z. B. Alkohol, so wird die Messung nur durch einen von NERNST ersonnenen Kunstgriff ermöglicht. NERNST machte nämlich den Vergleichskondensator im selben Grade leitend, indem er einen regelbaren elektrolytischen Widerstand (enge Glasröhre mit einer festen und einer verschiebbaren Elektrode, Füllung Mannitborsäurelösung) zu ihm in Nebenschluß legte. Abb. 1 zeigt schematisch die von NERNST gewählte Anordnung. *C* ist der dielektrische Trog, *C*₁ ein Meßkondensator (2 Messingplatten, zwischen welche eine Glasplatte geschoben wird), *w*₁ der Hilfswiderstand. Aus besonderen Gründen benutzt NERNST noch einen zweiten Kondensator *C*₂ nebst zugehörigem Nebenschluß *w*₂. In den beiden anderen Zweigen

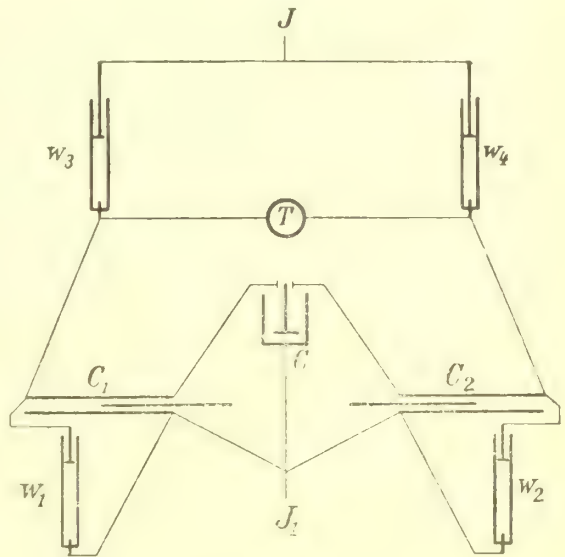


Abb. 1. Anordnung von NERNST zum Messen der Dielektrizitätskonstante.

der Brücke liegen die einander gleichen Widerstände w_3 und w_4 . Die Verzweigungspunkte J und J_1 werden mit der Stromquelle, einem Induktionsapparat mit Seitenunterbrecher, verbunden. Das Telephon T verstummt, sobald zu beiden Seiten der Brücke die Kapazitäten und die Widerstände einander gleich sind.

Abb. 2 zeigt die NERNST'sche Apparatur. l ist der Trog, n das Telephon, j der Induktionsapparat, auf dessen Brett gleichzeitig die Widerstände w_3 und w_4 aufgebaut sind; b sind die Messingplatten des Meßkondensators C_2 , a die Glasplatte, deren Stellung auf dem Maßstab c abgelesen wird. d ist der elektrolytische Widerstand w_2 , welcher zur genaueren Regelung außer einer festen 2 bewegliche Elektroden enthält (die eine in einer sehr engen, die andere in einer weiteren Glasröhre).

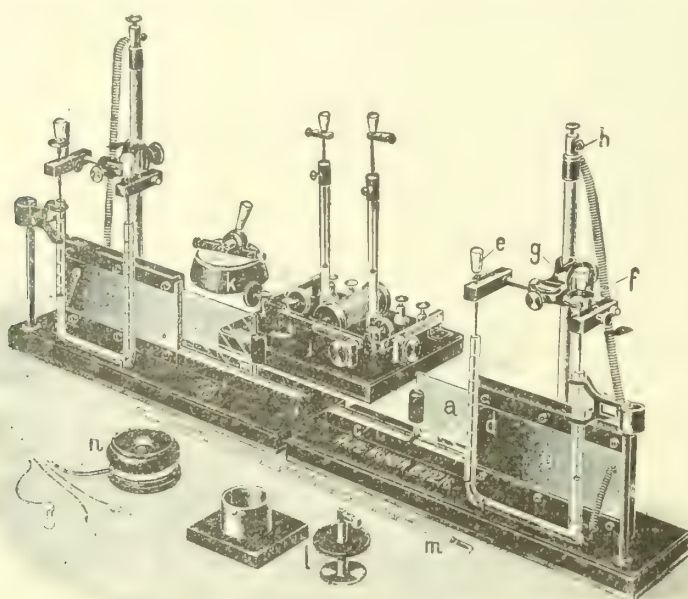


Abb. 2. Apparatur zum Messen der Dielektrizitätskonstante nach NERNST.

Auf ein anderes Meßverfahren, welches von DRUDE angegeben ist und die Länge elektrischer Wellen in der betreffenden Flüssigkeit bestimmt, kann ich hier nicht eingehen.

Die Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten ist für die physikalische Chemie wichtig, weil die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels im allgemeinen umso größer ist, je höher seine Dielektrizitätskonstante. Ich lasse für einige Lösungsmittel die betreffenden Zahlen folgen:

Substanz	Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Äthylalkohol	20°	25,8
Aceton	20°	21,5
Essigsäure	18°	9,7
Flüssiges Schwefeldioxyd	20°	14,0
Wasser	18°	81,0

Literatur: NERNST, *Z. phys. Ch.* 14, 622 [1894]; DRUDE, ebendort 23, 267 [1897]. Zusammenfassende Darstellungen findet man z. B. bei EUCKEN in STAHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 2, und bei ARNDT, *Physikalisch-chemische Technik*, Kap. 24.

K. Arndt.

Dieselmotoren s. Verbrennungskraftmaschinen.

Diffusion. Wenn in einer Lösung Konzentrationsunterschiede herrschen, so strebt die Diffusion, diese Unterschiede auszugleichen. Die Geschwindigkeit, mit welcher der gelöste Stoff von Orten höherer nach Orten niedriger Konzentration wandert, ist seinem Konzentrationsgefälle, d. h. der auf die Längeneinheit bezogenen Abnahme der Konzentration, proportional (erstes Gesetz von FICK).

Die Diffusion geht im allgemeinen sehr langsam vor sich. Z. B. berechnete STEFAN, daß die Zeit, in welcher aus einer 10 cm hohen Schicht einer 10% igen Kochsalzlösung in darüber geschichtetes Wasser 1 mg Salz 1 m hoch steigt, 319 Tage beträgt.

Man ermittelt die Konstante der Diffusion für eine bestimmte Lösung, indem man sie mit dem reinen Lösungsmittel überschichtet, nach einer genügend langen Zeit die Flüssigkeit schichtenweise abhebt und analysiert. Aus den Analyseergebnissen berechnet man an der Hand von Tabellen, welche STEFAN aufgestellt hat, den Diffusionskoeffizienten.

Die Messungen sind schwierig, weil alle Strömungen infolge mechanischer Erschütterungen oder Temperaturschwankungen während der ganzen Versuchsdauer vermieden werden müssen. Für Elektrolyte läßt sich, wie NERNST gezeigt hat, der Diffusionskoeffizient aus den durch elektrochemische Messungen ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten des betreffenden Kations und Anions gut berechnen.

Um einen Begriff von der Größe der Diffusionskoeffizienten und ihrer Abhängigkeit zu geben, seien folgende Daten mitgeteilt:

Für Kaliumchlorid ist nach ÖHOLM bei 6° und 0,1 normaler Lösung der Diffusionskoeffizient $k = 0,997$, in 3,6 normaler Lösung 0,961, bei 18° dagegen 1,389 und 1,338. Für Kaliumhydroxyd fand ÖHOLM bei 18° und $c = 0,1$ $k = 1,554$.

Literatur: NERNST, Theoretische Chemie. — STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 1. — ARNDT, Physikalisch-chemische Technik, Kap. 22. K. Arndt.

Difluordiphenyl, $F \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot F$, gewonnen durch Einwirkung von HF auf diazotiertes Benzidin, bildet farblose Blättchen von dillartigem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und fetten Ölen, *Schmelzp.* 87°. Bestandteil des Antitussins (s. d.).

Zernik.

Digalen, Digitalin, s. Digitalisglykoside (Bd. IV, 31) und Digitalispräparate (Bd. IV, 33).

Digitalisglykoside sind physiologisch zum Teil wertvolle, zum Teil unwirksame Bestandteile der Blätter und Samen des roten Fingerhuts, *Digitalis purpurea* L., ferner von *D. grandiflora* Link. Die Blätter, welche zu ihrer Gewinnung dienen, werden von Ende Juni bis Ende August gesammelt und in längstens 3 Tagen getrocknet, so daß ihr Wassergehalt 1,5% nicht überschreitet. WITHERING in Birmingham hat 1775 die Digitalisblätter in die Heilkunde eingeführt. Seitdem haben sich zahlreiche Gelehrte mit ihrer Erforschung beschäftigt — von neueren Forschern seien O. SCHMIEDEBERG, H. KILIANI, R. KOBERT, F. KRAFT und CLOETTA genannt —, ohne die Fragen bezüglich Zahl, Zusammensetzung, Konstitution und Wirkung der Bestandteile der Pflanze restlos lösen zu können. Die Schwierigkeit der Reindarstellung chemisch und physiologisch einheitlicher Körper ist die Ursache, daß man bis jetzt vorwiegend noch mehr oder weniger komplizierte Gemische therapeutisch verwertet. Sie dienen zur Behandlung von Herzkrankheiten. Digitalisglykoside üben bei Kalt- und Warmblütern eine Giftwirkung auf das Herz aus; sie kann mit gleichem Erfolge durch eine einmalige, größere Dosis wie durch eine Anzahl kleinerer Gaben hervorgerufen werden und beeinflußt Herztätigkeit, Kreislauf, Zentralnervensystem, Stoffwechsel und Diurese. Untrennbar von der Herzwirkung ist Kumulation, die sich therapeutisch wie toxisch bemerkbar macht. Nebenwirkungen und Vergiftungen werden öfter beobachtet.

Die wichtigsten Digitalisglykoside sind Digitoxin, Digitalin und Digitonin.

Digitoxin, $C_{34}H_{54}O_{11}$, ist zu 0,25 % in frisch geernteten Blättern enthalten. Es bildet ein weißes, geruchloses, bitter schmeckendes Krystallpulver, aus feinen Nadelchen oder Blättchen bestehend. Mit Krystallwasser schmilzt es bei $145-150^{\circ}$, wasserfrei bei 245° . Es ist praktisch unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist und in Chloroform. Mit konz. Salzsäure gibt es eine grüne Färbung. Löst man 0,001 g Digitoxin in 5 ccm Eisessig, fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung (1:20) hinzu und schichtet die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, so entsteht zunächst eine schmutzig-grünbraune Färbung. Bald färbt sich die oberste Schicht der Schwefelsäure braunrot, während sich darüber ein breites, intensiv braungrünes Band bildet, dessen Färbung bald in ein beständiges Indigoblau übergeht (KELLERSche Reaktion). KILIANI (A. Ph. 251, 567 [1913]; cf. 234, 273 [1896]) verwendet zu dieser Reaktion konz. Schwefelsäure, der auf 100 ccm ca. 1 ccm 5 % ige Ferrisulfatlösung zugesetzt ist, und löst das Glykosid in einer Mischung von 1 ccm dieser Eisenlösung mit 100 ccm Eisessig. Die Farbenerscheinung und besonders das blaugrüne Band kommen dann besser zur Geltung. Bei der Verseifung mit Alkalien liefert Digitoxin die physiologisch unwirksame Digitoxinsäure, $C_{34}H_{56}O_{12}$, bei der Spaltung mit Säuren (H. KILIANI, A. Ph. 251, 573, [1913]) eine Zuckerart, Digitoxose, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, welche der Träger der KELLERSchen Reaktion ist, und Digitoxigenin, $C_{22}H_{32}O_4$ (Schmelztp. 230°).

Zur Darstellung des Glykosids extrahiert man Digitalisblätter mit kaltem Wasser, preßt sie ab und zieht sie mit 50–60 % igem Weingeist aus. Die alkoholische Lösung wird mittels Bleiessigs gefällt und überschüssiges Blei mit Ammoniak entfernt. Das Filtrat scheidet nach dem Eindampfen im Vakuum langsam rohes Digitoxin ab, das man trocknet und dann mit Chloroform in Lösung bringt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt es in reinerer Form. Es wird mit Äther gewaschen und aus 80 % igem Alkohol umkrystallisiert. Das Digitoxin Merck ist ca. 90 % ig und kann durch geeignete Behandlung leicht in chemisch reine Form gebracht werden (H. KILIANI, A. Ph. 251, 568 [1913]).

Digitoxin ist das vertrauenswürdigste Herztonicum und ein vollkommener Ersatz der Digitalis und ihrer Präparate. 1 mg entspricht in seinem Wirkungswert ca. 1 g Blätter. Dosis $\frac{1}{4}$ mg 2–3mal täglich.

Digitalin, $C_{35}H_{56}O_{14}$ (H. KILIANI, A. Ph. 230, 250 [1892]; 252, 26 [1914]; B. D. Pharm. Ges. 38, 3621 [1905]), soll nach KILIANI nur in den Samen, nicht in den Blättern vorkommen. Es bildet eine farblose, aus charakteristischen Körnern bestehende Masse, oder weiße, zum Teil zu Warzen vereinigte Nadelchen. Das Glykosid schmeckt schwach bitter, sintert bei 210° und schmilzt bei 217° unter Zersetzung. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, reichlich in absolutem Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Äther. Konz. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Zusatz von etwas Bromkalium erzeugt ein prachtvolles Rot. Eisenhaltige Schwefelsäure gibt sofort eine blautichige, mehr oder weniger intensive Rotfärbung, welche tagelang beständig ist. Bei der Spaltung mit Säure liefert Digitalin Glykose, eine zweite Zuckerart, die Digitalose, $C_7H_{14}O_5$, und Digitaligenin, $C_{22}H_{30}O_3$, den Träger der Farb-reaktion mit eisenhaltiger Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Glykosids stellt man aus Digitalissamen einen alkoholischen Extrakt her, den man mittels Bleiacetats reinigt. Überschüssiges Metall wird dann durch Natriumphosphat beseitigt. Aus der Lösung fällt man mit Gerbsäure die Tannate der Glykoside aus und zerlegt sie nach dem Waschen mit Blei- oder Zinkoxyd. So erhält man ein Glykosidgemisch, das nach weiterer Reinigung als Digitalin. pur. pulv.

germ. in den Handel kommt und schließlich bei der Behandlung mit verdünntem Methylalkohol reines Digitalin liefert. Dosis 2–3mal stündlich 0,00025 g.

Digitonin, $C_{54}H_{92}O_{28}$ oder $C_{55}H_{94}O_{28} + 5H_2O$, aus Samen, bildet feine, zu weißen Würzchen gruppierte Nadeln, die bei 236° allmählich unter Gelbfärbung erweichen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, kaum in Chloroform, nicht in Äther, Benzol und Petroläther. Die wässrige Lösung schäumt stark beim Schütteln. Das Glykosid wird von kalter Salz- und Schwefelsäure, auch bei Gegenwart von Eisenoxyd, nicht gefärbt. Bei der Spaltung mit Säuren zerfällt es in Glykose, Galaktose und Digitogenin. Digitonin besitzt keine Herzwirkung. Außer dem krystallisierten existiert auch ein amorphes, in Wasser leicht lösliches, wasserfreies Digitonin (R. KOBERT, *B. D. Pharm. Ges.* **22**, 232 [1912]).

Erwähnt sei noch, daß Digitonin mit Cholesterin eine schwerlösliche Verbindung bildet, die einerseits zur Reindarstellung des Glykosids, andererseits zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins in Fetten Verwendung findet (A. WINDAUS, *B.* **42**, 244 [1909]; TH. PANZER, *Z. physiol. Ch.* **78**, 414 [1912]; C. REICHARD, *Ph. Zentralth.* **54**, 217 [1913]; J. MARCUSSEN und H. SCHILLING, *Ch. Ztg.* **37**, 1001 [1913]; P. BERG und J. ANGERHAUSEN, *Ch. Ztg.* **38**, 978 [1914]).

Digitalein und Gitalin (F. KRAFT, *A. Ph.* **250**, 118 [1912]; H. KILIANI, *A. Ph.* **252**, 13 [1914]) sind Gemische gleich vielen anderen Digitalispräparaten (s. d.), Gitin (F. KRAFT, *A. Ph.* **250**, 134 [1912]) sowie Digitophyllin u. a. m. ohne Bedeutung.

Literatur: HAGERS Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. Berlin 1907, 1027; Erg.-Bd. S. 256. — E. MERCK, Jahresbericht für 1911, 32. — G. COHN, *Ph. Zentralth.* **1913**, 497. *G. Cohn.*

Digitalispräparate. Der schwankende Gehalt der Digitalisblätter und damit auch der in den Apotheken aus ihnen bereiteten galenischen Präparate an therapeutisch wirksamen Substanzen legte es nahe, auch an Stelle dieser Droge die aus ihr isolierten wirksamen Prinzipien arzneilich anzuwenden. Die Unsicherheit aber darüber, welchem der verschiedenen Digitalisstoffe die eigentliche Digitaliswirkung zukomme, ob dem deutschen oder dem französischen Digitalin, oder dem Digitalein, oder dem Digitoxin, ob das Digitonin wirklich nur ein schädlicher Ballaststoff sei, dazu die widerstreitenden Angaben über die Zusammensetzung all dieser Präparate führten dazu, daß keines von ihnen in weiteren Kreisen Eingang fand.

Dieser Zustand änderte sich eigentlich erst im Jahre 1904 mit dem Erscheinen des Digalens. Dieses Präparat erlangte rasch große Beliebtheit und erfreute sich allseitiger Anwendung. Kein Wunder, daß bald zahlreiche andere Digitalispräparate auf den Markt kamen, die das im Digalen vertretene Prinzip — Darstellung praktisch farbloser und therapeutisch hochwirksamer wässriger Lösungen der aktiven Digitalisstoffe — mehr oder weniger geschickt weiter verfolgten.

Neben der Gruppe des Digalens hatte sich ungefähr zur gleichen Zeit noch eine zweite Kategorie von Digitalispräparaten Geltung zu schaffen gewußt: nach speziellem Verfahren hergestellte feste oder flüssige Extrakte der Digitalis, die befreit sind von den Nebenwirkungen erzeugenden Ballaststoffen der Droge. Ihr Hauptrepräsentant ist das Digipuratum.

Eine dritte Gruppe von Digitalispräparaten umfaßt solche, die aus der mehr oder weniger präparierten oder auf einen bestimmten Wirkungswert eingestellten Droge selbst bestehen.

A. Gruppe des Digalens.

1. Digalen (HOFFMANN-LA ROCHE, Basel), „Digitoxinum solubile CLOETTA“, wurde 1904 von CLOETTA in die Therapie eingeführt. Von den Darstellern wurde es als eine Lösung von reinem amorphem Digitoxin deklariert; dieses sollte seiner Zusammensetzung nach mit dem krystallisierten

Digitoxin völlig identisch sein, sich aber von ihm durch seine ungleich größere Wasserlöslichkeit und die auf seine geringe Diffusionsfähigkeit zurückgeführte schwächere Reizwirkung vorteilhaft unterscheiden. Diese Angaben CLOETAS wurden von KILIANI heftig bekämpft; KILIANI sah Digalen anfangs als hochprozentiges Digalein an, betrachtete es aber neuerdings (einer freundlichen privaten Mitteilung zufolge) als „ein Gemisch verschiedener wirksamer Digitalisglykoside, dessen Darstellung von jener des Gitalins nicht allzuweit entfernt sein dürfte“.

Die Darstellung des Digalens wird geheim gehalten. Im Handel befinden sich flüssiges Digalen und Digalentabletten. Das flüssige Digalen, eine farblose Flüssigkeit, ist mit 25% Glycerin versetzt; 1 ccm soll genau 0,3 mg amorphen Digitoxins = 0,15 g Folia Digitalis entsprechen. Digalentabletten entsprechen je $\frac{1}{2}$ ccm des flüssigen Präparates. Die Anwendung erfolgt meist innerlich, seltener rectal, subcutan oder intravenös. Die Einzeldosis entspricht im Durchschnitt 1 ccm der Lösung. Der Wirkungswert des Digalens wurde neuerdings von verschiedenen Beobachtern weit niedriger gefunden, als angegeben wird.

Literatur: Münch. med. W. 1904, Nr. 33; 1906, Nr. 47; 1907, Nr. 18; B. 40, 2996.

2. Digifolin (Ciba), 1912 eingeführt, eine bräunliche, nach geheimgehaltenem Verfahren hergestellte körnige Substanz, die nach Angaben der Darsteller die gesamten therapeutisch wirksamen Bestandteile der Digitalisblätter, also hauptsächlich Digitoxin und Digalein (bzw. Gitalin und Anhydrogitalin KRAFT) im natürlichen Mischungsverhältnisse enthält, aber frei ist von den Saponinen der Digitalis (Digitonin bzw. Digitsaponin KRAFT). Die verdünnte wässrige Lösung des Digifolin ist farblos. Digifolin ist so eingestellt, daß 1 g ebenfalls 1 g titrierter starkwirkender Folia Digitalis entspricht.

Handelspräparate: 1. Digifolin cum Saccharo 1 : 100 zur Herstellung von Mixturen oder Pulvern.

2. Digifolin-Tabletten: 1 Tabl. = 0,1 g Folia Digitalis.

3. Digifolin-Ampullen à 1,1 ccm : 1 ccm = 0,1 g Folia Digitalis.

3. Digipan (C. H. BURK, Stuttgart) enthält den Angaben der Darsteller zufolge die wirksamen Bestandteile der Digitalis – Digitoxin und Digalein zu gleichen Teilen unter Ausschluß von Digitonin – physiologisch eingestellt. Über die Darstellung ist nichts bekannt. Im Handel als Lösung und als Tabletten.

4. Cordalen (DR. REIS & CO., Trier), Digitoxinum verum purissimum solutum (1913), ist lediglich eine wässrige Digitoxinlösung. 1 ccm soll 0,2 g Folia Digitalis entsprechen. Die subcutane Anwendung des Cordalens ist entgegen den Angaben der Darsteller nicht schmerzlos. Ohne Bedeutung.

5. Disotrin wurde 1906 als Konkurrenz des Digalens von HOECKERT & MICHALOWSKI, Berlin, als „Digitoxin solubile titratum“ in den Handel gebracht und stellte eine einfache Lösung von kristallisiertem Digitoxin dar. Bereits 1907 gelangte unter dem gleichen Namen seitens derselben Firma ein „Digitoxin compositum solutum“ auf den Markt; es wird jetzt durch FAUTH & CO., Mannheim, vertrieben und ist aller Wahrscheinlichkeit nichts weiter als eine Lösung von kristallisiertem Digitoxin und einem Strophantin, die von beiden zusammen 33 mg im ccm enthält. blieb ohne Bedeutung. Vgl. unten Digistrophan.

B. Gruppe des Digipuratums.

1. Digipuratum (Knoll), Extractum Digitalis depuratum „Knoll“. Die Darstellung nach D. R. P. 227552 beruht darauf, daß ein mittels hochprozentigen Alkohols gewonnenes Extrakt der Droge im Vakuum eingedampft und dann so lange mit Äther versetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag enthält neben geringen Mengen wirksamer Substanz die gesamten Ballaststoffe, insbesondere das Digitonin. Die vom Niederschlage getrennte Lösung wird sodann zur Trockne eingedampft, gepulvert und mit so viel Milchzucker gemischt, daß 1 g des Präparates 1 g stark wirkender Folia Digitalis entspricht. D. R. P. 245193 benutzt statt Äther wasserfreies Ammoniak oder Alkalialkoholat in wasserfreien Lösungsmitteln. Vgl. auch D. R. P. 246571.

Digipuratum enthält die Glykoside als Glykotannoide, die erst im Darm gespalten werden. Es stellt ein gelblichgrünes Pulver von ausgesprochenem Digitalisgeruch dar, ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, leicht löslich in verdünnten Alkalien. 1908 in den Arzneischatz eingeführt; im Handel als Pulver, als Tabletten à 0,1 g und als Lösung.

2. Adigan (G. RICHTER, Budapest), 1913 eingeführt, ist ein mittels Cholesterin in nachstehender Weise von Glykosiden völlig befreites Digitalispräparat: der alkoholische Auszug der Droge wird eingeeengt und sodann zur Abscheidung des Chlorophylls mit Wasser versetzt; das Filtrat wird wieder eingeeengt und mit Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung wird das Digitonin mit genau berechneten Mengen Cholesterin gefällt und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Im Handel als Lösung und als Tabletten; 1 ccm bzw. 1 Tablette = 0,1 g Folia Digitalis (vgl. Therapie der Gegenwart 1914, 111).

3. Digistrophan (GOLDFECKE & CO., Berlin). Die nach besonderem Verfahren gewonnenen Fluidextrakte aus Digitalis und Strophanthus werden eingedickt und mit Hilfe eines indifferenten Stoffes zur Trockne gebracht und zu Tabletten verarbeitet. Seit 1911 im Handel; auch als Tabletten oder Kapseln à 0,15 g; ferner neuerdings auch als Digistrophan liquidum. Jedes g Digistrophan entspricht $\frac{2}{3}$ g Folia Digitalis und $\frac{1}{3}$ g Semen Strophanthi.

4. Digitalysatum Bürger (J. BÜRGER, Wernigerode). Dialysat aus dem frisch ausgepreßten Saft von Harzer Digitalisblättern, mit wenig Alkohol versetzt und physiologisch derart eingestellt, daß 1 g = 1 g frischen bzw. 0,2 g getrockneten Folia Digitalis entspricht. Seit 1903 im Handel. Haltbares und therapeutisch wertvolles Präparat (vgl. FOCKE, Therapie der Gegenwart 1912, Nr. 5 und 6).

5. *Digitalan*, Digital „Golaz“ (LaZYMA A.-G., Aigle), Dialysat aus frischen Digitalisblättern; 1 g = 0,1 g Folia Digitalis = 1 mg wirksamer Substanz.

6. *Digitalone* (PARKE DAVIS & CO., Detroit). Nicht dialysiertes Fluidextrakt aus konservierten Blättern, steril; physiologisch eingestellt; alkoholfrei, zwecks Haltbarkeit mit 0,6% Chloreton versetzt. Nach FOCKE (a. a. O.) nur beschränkt haltbar.

C. Gruppe der *Folia Digitalis titrata*.

1. *Folia Digitalis titrata*. An Stelle der oft unsicheren und ungleichmäßig wirkenden Droge des Arzneibuches wurden 1902 Blätter empfohlen, die im Tierversuch auf einen bestimmten Wirkungswert eingestellt wurden. Die Einstellung erfolgt an Fröschen nach der von GOTTLIEB zuerst vorgeschlagenen Froscheinheit (FE). 1 FE nach GOTTLIEB-FRÄNKEL ist in der Menge Digitalisblätter enthalten, die Frösche von 30–50 g Gewicht in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde tötet; 1 FE wird 0,02 g Folia Digitalis entsprechen. Andere Forscher, wie z. B. FOCKE, haben ihrer Einstellung etwas andere Normen zugrunde gelegt. In jedem Fall muß bei dieser Art Titration die nach Art und nach Jahreszeit verschiedene Empfindlichkeit der Frösche in Rechnung gestellt werden. Die Darstellung der Folia Digitalis titrata erfolgt im allgemeinen so, daß deutsche Wald-Digitalisblätter, nicht vor Anfang Juli gesammelt, mit Hilfe künstlicher Wärmequellen rasch scharf getrocknet werden, bis der Wassergehalt, der ursprünglich etwa 80% beträgt, auf etwa $1\frac{1}{2}\%$ herabgedrückt ist. Die Blätter werden sodann gepulvert und das Pulver nach der physiologischen Einstellung in sorgfältig vor Licht, Luft und Feuchtigkeit geschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Folia Digitalis titrata werden von einer ganzen Reihe von Firmen dargestellt, unter anderem von CAESAR & LORETZ, Halle, Apotheker SCHOLLMAYER in Marburg, CHR. BRUNNENGRÄBER in Rostock u. a.

2. *Corvult* (KREWEL & CO., G. m. b. H., Köln), Digitalis „Winckel“, Digitaferm. Nach einem geheimgehaltenen Verfahren wird die Einwirkung der Enzyme auf die primären Inhaltsstoffe der Digitalisblätter beim Trocknen ausgeschaltet; im übrigen werden sie, wie unter Folia Digitalis titrata beschrieben, behandelt. Im Handel als Tabletten zu 0,05 g.

3. *Digityl* (CHEM. FABRIK TELLUS, Berlin); eine bräunlichgrüne Flüssigkeit mit einem Gehalt von 0,55% wirksamer Stoffe, gewonnen durch Behandlung titrierter Digitalisblätter mit gespanntem Wasserdampf. Entspricht einem 10%igen Infus; soll tropfenweise genommen werden. Blieb ohne Bedeutung. Die Art der Darstellung schädigt nach FOCKE (a. a. O.) die Wirkung.

4. *Gelina Digitalis Herz* (DR. STÖHR, Wien); eine Maceration von titrierten Digitalisblättern wird in Glyceringelatine suspendiert und diese Mischung mittels Formaldehyd oberflächlich gehärtet, nachdem sie vorher durch Ausgießen in Formen in kirscherngroße elastische Bohnen abgeteilt wurde. Deren Gewicht schwankt nach FOCKE (a. a. O.) zwischen 0,13–0,23 g und damit auch der Soll-Gehalt von 0,05 g Folia Digitalis pro dosi zwischen 0,035–0,065 g; auch die Resorption im Darm soll eine nur bedingte sein.

Literatur: FOCKE, Z. f. exp. Path. u. Ther. 1913, Bd. XIV; Therap. d. Gegenw. 1914, Nr. 5 und 6. — LEHNERT und LOEB, Therap. d. Gegenw. 1914, Nr. 3. — GOTTLIEB, Münch. med. W. 1914, Nr. 15.

Zernik.

Dijodoform, Tetraiodäthylen, $J_2CH \cdot CHJ_2$,

wird gewonnen durch Einwirkung von Calciumcarbid auf eine auf 0° abgekühlte wässerige Jodjodkaliumlösung, wobei sich gleichzeitig auch Dijodacetylen bildet. Geruchlose gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 192°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wurde s. Z. als Jodoformersatz empfohlen.

Zernik.

Dijodsalicylsäure, $C_6H_2J_2 < \begin{smallmatrix} OH \\ COOH \end{smallmatrix}$, wurde s. Z. als Ersatz der Salicylsäure empfohlen, findet heute aber nur noch Anwendung in Form ihres Methylesters im Sanoform (s. d.).

Darstellung: Durch Einwirkung berechneter Mengen von Jod und Jodsäure auf Salicylsäure in alkoholischer Lösung oder durch Versetzen alkoholischer Salicylsäurelösungen mit 2 Mol. Jod bei Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd; von der gleichzeitig gebildeten Monojodsalicylsäure wird das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Sodälösung befreit, wobei das schwerer lösliche Natriumsalz der Dijodsalicylsäure zuerst auskristallisiert. Die freie Säure bildet farblose Nadelchen von süßlichem Geschmack, zwischen 220 und 230° unter Zersetzung schmelzend, löslich in etwa 1500 T. kaltem Wasser, in 660 T. heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Zernik.

Dikafett ist ein aus dem Samen von Irvingia Barteri gewonnenes Pflanzenfett, das bei etwa 40° schmilzt.

Dilatometer. Um kleine Volumenänderungen, wie sie z. B. bei der Verwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel eintreten, messend zu verfolgen, benutzt man eine thermometerartige Einrichtung, das Dilatometer.

Es besteht aus einem kleinen Gefäß, in welches die betreffende Substanz gebracht wird, und einer langen Capillare, hinter welcher eine Millimeterteilung befestigt ist. Den freien Raum füllt man mit einer indifferenten Flüssigkeit, nachdem man durch Auspumpen alle Luft aus dem Dilatometer entfernt hat. REICHER brachte bei seinen Untersuchungen über die Umwandlungstemperatur des Schwefels in das Dilatometergefäß eine genügende Menge rhombischen Schwefels, wandelte durch passendes Erhitzen etwa die Hälfte davon in die monokline Form um und beobachtete dann bei

verschiedenen Temperaturen, die in der Nähe der vermuteten Umwandlungstemperatur lagen, die Bewegung der Olsäule in der Capillare. Je nachdem die Säule bei konstant gehaltener Temperatur sank oder stieg, ging die monokline Form in die dichtere rhombische über. Bei der Umwandlungstemperatur bleibt die Flüssigkeitssäule ruhig stehen.

Auf die gleiche Weise kann man auch sehr kleine Volumenänderungen in gasförmigen Systemen verfolgen. Man biegt für diesen Zweck die Meßcapillare wagrecht um und bringt in sie einen Quecksilbertropfen als Zeiger, aus dessen Verschiebung sich die Volumenänderung ergibt, sobald man das Volumen des Gefäßes und den Querschnitt der Capillare kennt. Derart haben unter anderem NERNST und seine Schüler Dampfdichten von Metallen und den Dissoziationsgrad der Kohlensäure bei 2000° gemessen. Das Gefäß bestand in diesem Fall aus einer wenige *ccm* fassenden Iridiumbirne, welche in einem elektrischen Iridiumrohrfen erhitzt wurde. An ihren langen engen Stiel waren außerhalb des Ofens eine Fallvorrichtung (ähnlich wie beim Dampfdichtebestimmungsapparat von VIKTOR MEYER) und seitlich die kalibrierte Meßcapillare angesetzt. Bei der von NERNST benutzten Capillare entsprach eine Strecke von 1 *cm* dem Volumen von 0,034 *ccm*; die aus 0,5 *mg* Kalkspat entwickelte kleine Menge Kohlensäure verschob den Quecksilbertropfen um mehr als 6 *cm*.

Ein besonders empfindliches Dilatometer hat A. DAVIDTS (*Z. phys. Ch.* **79**, 303 [1912]) benutzt, um die Wärmeausdehnung von Salzlösungen genau zu messen. Er benutzte ein Gefäß von 150 *ccm* Inhalt; einem Teilstrich an der Capillare entsprach eine Volumenänderung von 1 Millionstel des Gefäßinhalts. Durch einen empfindlichen Thermostaten wurde die Temperatur auf 0,01° konstant gehalten.

Zu den Dilatometern gehört auch das BUNSENSCHE Eiscalorimeter, bei welchem die durch das Schmelzen von Eis bewirkte Volumenänderung dazu benutzt wird, die Menge des geschmolzenen Eises und damit auch die dem Calorimeter zugeführte Wärmemenge zu berechnen.

Literatur: ARNDT, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, S. 176–180 und 429.

K. Arndt.

Dimethylamin s. Alkylamine (Bd. I, 259).

Dimethylaminoazobenzol s. Azobenzol (Bd. II, 80).

Dimethylanilin s. unter Anilin (Bd. I, 443).

Dimethylanthracen, $C_{16}H_{14}$, vom *Schmelzp.* 224–225, wurde aus dem Steinkohlenteer isoliert (C. WACHENDORFF und TH. ZINCKE, *B.* **10**, 1481 [1877]). Gelbe, glänzende, sublimierbare Blättchen. Es hat ebenso wie die zahlreichen synthetisch gewonnenen isomeren Produkte kein technisches Interesse.

G. Cohn.

Dimethylarsinsäure s. Bd. I, 580.

Zernik.

Dimethylbenzole s. Xylole.

Dimethyldioxim, Dimethylglyoxim, bildet glänzende, spießige Krystalle

$CH_3-C \equiv N-OH$ vom *Schmelzp.* 234,5°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol
 $CH_3-C \equiv N-OH$ und Äther. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei 111°. Die von
 $CH_3-C \equiv N-OH$ C. SCHRAMM (*B.* **16**, 180 [1883]) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosomethyläthylketon. Letzteres wird entweder aus Methylacetessigester oder aus Methyläthylketon direkt erhalten und braucht nicht isoliert zu werden. Die beiden Darstellungsverfahren sind ungefähr gleichwertig. Das erstere erfordert weit weniger Arbeit als das zweite, dürfte sich aber etwas teurer stellen.

1. Zu einer kalten Auflösung von 60 *g* Ätznatron in 1500 *ccm* Wasser gibt man 100 *g* Methylacetessigester und schüttelt einige Male kräftig um. Am nächsten Tage versetzt man mit 50 *g* Natriumnitrit und etwas Methylorange, das deutliche Gelbfärbung hervorrufen muß. Zu der eiskühlten Flüssigkeit läßt man darauf unter Rühren 30%ige Schwefelsäure zutropfen, bis die Farbe in Rosarot umgeschlagen ist. Nach 2–3 Stunden gibt man eine Lösung von 50 *g* technischem Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und trägt feste Krystallsoda bis zur alkalischen Reaktion ein. Der kristallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 50–60% des angewendeten Esters (L. TSCHUGAEFF, *B.* **38**, 2522 [1905]; G. COHN, *Ph. Zentralh.* **1913**, 168).

2. Zu einer frisch hergestellten Lösung von 850 *ccm* Methyläthylketon und 30 *ccm* Salzsäure (*D* 1,19) läßt man innerhalb 1½ Stunden 1000 *ccm* reines Amylnitrit zulaufen, indem man eine Temperatur von 40–50° innehält. Dann gibt man 800 *g* Eis und eine Auflösung von 378 *g* Natron in 800 *ccm* Wasser hinzu, schüttelt etwa ½ Stunde, trennt die alkalische Lösung des Isonitrosomethyläthylketons von dem obenauf schwimmenden Amylalkohol und äthert sie einige Male aus. Darauf fügt man ihr die erforderliche Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade und fällt durch Zusatz von Essigsäure das Dimethyldioxim aus. Die Ausbeute beträgt 650–700 *g* (A. GANDARIN, *J. pr. Ch.* **77**, 414 [1908]; A. BILTZ, *Z. anal. Ch.* **48**, 164 [1909]).

Dimethyldioxim ist nach P. SLAWIK (*Ch. Ztg.* **36**, 54 [1912]) das empfindlichste Reagens auf Eisenoxysulfate. Versetzt man eine Spur derselben mit etwas Weinsäure und alkoholischer Dimethyldioximlösung und übersättigt dann mit Ammoniak, so entsteht eine intensive, unbeständige Rottfärbung. Größere Bedeutung hat das Oxim als Fällungsmittel für Nickel und für dessen Trennung vom Kobalt erlangt (L. TSCHUGAEFF, *B.* **38**, 2520 [1905]; *C. r.* **145**, 679 [1907]; *Z. anorg. Ch.* **46**, 144 [1905]; K. KRAUT, *Z. angew. Ch.* **19**, 1793 [1906]; O. BRUNCK, *ibid.* **20**, 834, 1844 [1907]). Versetzt man die

neutrale Lösung eines Nickelsalzes mit alkoholischer Dimethyldioximlösung, so entsteht ein voluminöser, scharlachroter Niederschlag, bestehend aus feinen Nadelchen mit bronzefarbenem Oberflächenglanz. Die Fällung ist quantitativ, wenn man die freiwerdende Säure mit Ammoniak neutralisiert. Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{O} \end{array} \text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array} \right) \text{ und enthält 20,31 \%}$$

Nickel. Sie ist nur sehr wenig in Alkohol und Essigsäure löslich. Ohne scharfen Schmelzpunkt sublimiert sie bei ca. 250° unzersetzt. Durch stark dissoziierte Säuren wird sie zerlegt. Mit ihrer Hilfe läßt sich noch 1 T. Metall in 400 000 T. Wasser nachweisen. Die Trennung vom Kobalt gelingt glatt, da dieses unter den Versuchsbedingungen in komplexe Ammoniak übergeführt wird, welche gelöst bleiben, wenn man in genügender Verdünnung arbeitet (G. COHN, *Ph. Zentralh.* 1913, 51). *G. Cohn.*

Dimethyldiphenylharnstoff s. Centralit (Bd. III, 337) und Harnstoff.

Dimethylnaphthaline, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, kommen im Steinkohlenteer vor (A. EMMERT und FR. REINGRUBER, *A.* 211, 365 [1882]). Ihre Trennung gelang trotz vieler Bemühungen nicht.

(α -) 1,4-Dimethylnaphthalin ist flüssig. *Kp* 262–264°; *D*₂₀ 1,0176. *Schmelzp.* des Pikrats 141°. Darstellung aus 1,4-Dibromnaphthalin s. G. GIOVANNOLLI, *G.* 12, 147 [1882]. β -Dimethylnaphthalin ist bei –18° noch flüssig. *Kp* 264–266°. Pikrat bildet orangefarbene, feine Prismen vom *Schmelzp.* 118°. Im Erdöl wurde ein Dimethylnaphthalin nachgewiesen (G. TAMMANN, *D. R. P.* 95579); *Schmelzp.* –20°; *Kp* 264°; *D* 1,008. Pikrat krystallisiert in orangefarbenen Nadeln vom *Schmelzp.* 180°. Andere Isomere sind nur synthetisch erhalten worden. Alle sind ohne technisches Interesse.

G. Cohn.

Dimethylphenole, Xylenole, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OH}$, haben folgende Eigenschaften:

$\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{OH}$	<i>Schmelzp.</i>	<i>Kp</i>	Krystallform etc.
1:2:3	75°	218°	Feine Nadeln, mit FeCl_3 blaue (violette) Färbung
1:2:4	65°	225°	Nadeln, rhombische Oktaeder
1:3:2	49°	211–212°	Blättchen, flache Nadeln
1:3:4	26°	211,5°	Nadeln, mit FeCl_3 blaue Färbung
1:3:5	68°	219,5°	Nadeln, mit FeCl_3 keine Färbung
1:4:2	74,5°	211,5°	Flache Nadeln, mit FeCl_3 keine Färbung.

1,2,4- und 1,3,5-Xylenol sind im Steinkohlenteeröl nachgewiesen (K. E. SCHULZE, *B.* 20, 410 [1887]), 1,3,4- und 1,3,5-Xylenol im Holzteercreosot (A. BÉHAL und E. CHOAY, *Bl.* [3] 11, 702 [1894]). Die reinen Dimethylphenole sind ohne technisches Interesse.

G. Cohn.

Dimethylphenylpyrazolon ist Antipyrin (Bd. I, 530).

Dimethylpyridine, Lutidine, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$, sind starke, mit den Toluidinen isomere Basen. Sie kommen im Steinkohlenteeröl, Knochenöl und schottischen Schieferöl vor, können aber auch auf verschiedenen Wegen synthetisch erhalten werden.

Zu der sehr mühsamen Reinigung und Trennung bedient man sich vorteilhaft der Quecksilberchloriddoppelsalze. Die Basen sind durch intensiven, unangenehmen Geruch, durch Wasserlöslichkeit, die in der Wärme geringer als in der Kälte ist, und durch die Fähigkeit, die mannigfachsten Doppelsalze zu bilden, charakterisiert. Technische Bedeutung kommt ihnen nicht zu.

G. Cohn.

Dimethylsulfat s. Alkylieren (Bd. I, 263).

Dimethyltoluidin s. Toluidin.

Dimopyran ist ein Konkurrenzpräparat des Pyramidons (s. d.).

Dimorphismus. Substanzen, welche in zweierlei Krystallformen auftreten, bezeichnet man als dimorph;

Z. B. ist Schwefel dimorph, weil er als rhombischer und monokliner Schwefel auftritt. Jede der beiden Formen hat ihr Temperaturbereich, innerhalb dessen sie beständig ist. Rhombischer Schwefel ist unterhalb 95,6°, monokliner oberhalb 95,6° beständig. Die Umwandlungstemperatur wird bestimmt, indem man die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der beiden Krystallformen zu einem geeigneten Meßverfahren verwertet, z. B. den Unterschied der Dichte zur dilatometrischen Bestimmung (s. Dilatometer). Weil Umwandlungen im festen Zustand meist sehr langsam verlaufen, kann z. B. rhombischer Schwefel einige Zeit bedeutend oberhalb 95,6° seine Form beibehalten, so daß man sogar seinen *Schmelzp.* (114,5°) bestimmen kann (monokliner Schwefel schmilzt bei 120°). Durch Druckerhöhung wird das Auftreten derjenigen Krystallform begünstigt, welche die kleinere Dichte besitzt.

K. Arndt.

Dinassteine sind hochfeuerfeste, im wesentlichen aus Siliciumdioxid (Quarz, Sand) bestehende Steine, welche nur unter geringem Zusatz von Kalk oder Ton oder beiden als Bindemittel gebrannt sind (s. Tonwaren).

Dinitranilin s. Anilin (Bd. I, 441).

Dinitrobenzol s. Benzolabkömmlinge (Bd. II, 377).

Dinitrochlorbenzol s. Benzolabkömmlinge (Bd. II, 379).

Dinitrodiphenylamin s. Anilin (Bd. I, 446).

Dinitroglycerin s. Nitroglycerin im Artikel Explosivstoffe.

Dinitronaphthalin (Binitronaphthalin) s. Naphthalinabkömmlinge.

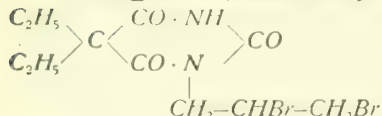
Dinitronaphthol s. Naphtholabkömmlinge.

Dinitrophenol s. Phenolabkömmlinge.

Dinitrotoluol (Binitrotoluol) s. Toluolabkömmlinge.

Diogen s. Entwickler im Artikel Photographie.

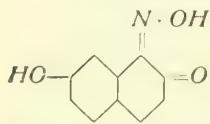
Diogenal (*Merck, Bayer*) Dibrompropyldiäthylbarbitursäure, wird dargestellt nach *D. R. P.* 265726. Weißes, etwas bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Alkalien und Alkohol, *Schmelzp.* 125°. Bromgehalt 41,6%. Im



Diogenal tritt die hypnotische Wirkung des Veronals gegen eine mehr sedative zurück. Dosis: 3mal täglich 0,5–1 g. Zernik.

Dionin (*Merck*), Äthylmorphinchlorhydrat, das nächsthöhere Homologe des Codeins (s. Opiumalkaloide), wird analog wie dieses gewonnen durch Äthyliren des Morphins. Weiße feine Krystallnadeln, *Schmelzp.* 123–125°, zu etwa 14% löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Steht hinsichtlich seiner Wirkung zwischen Morphin und Codein; Dosis 0,03 g 2–3mal täglich oder 0,03–0,05 g abends. Zernik.

Dioxin (*Leonhardt*), 1889 von BENDER erfunden, ist 1-Nitroso-2,7-dioxynaphthalin



und wird durch Ansäuern der abgekühlten, mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzten Lösung von Dioxynaphthalin in Natronlauge mit Salzsäure erhalten. Rote Paste, in Wasser schwer, in Alkohol gelbrot löslich, färbt auf eisengebeizte Baumwolle ein Grün, auf chromgebeizte ein Braun von hervorragender Licht- und Waschechtheit. Ristenpart.

Dioxyanthrachinone s. Anthrachinon (Bd. I, 481)

Dioxybenzoesäure s. Benzoesäure (Bd. II, 345).

Dioxybenzole s. Brenzcatechin (Bd. III, 78), Hydrochinon, Resorcin.

Dioxynaphthalin s. Naphthalinabkömmlinge.

Dioxyweinsäure, Carboxytartronsäure, $\text{HCO}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, von M. GRUBER (*B.* 12, 514 [1879]) entdeckt und von A. KEKULÉ (*A.* 221, 230 [1883]) in ihrer Konstitution erkannt und benannt, bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei 98° unter Zersetzung schmelzen. Wichtiger als die freie Säure ist ihr charakteristisches, weil in Wasser fast unlösliches Natriumsalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ein weißer, pulvrig-krystallinischer Niederschlag, der zur Isolierung der Verbindung dient. Sie ist sehr unbeständig; beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung geht sie in Tartronsäure über, beim Erhitzen mit Natriumbisulfitlösung zerfällt sie in Glyoxal und Kohlensäure.

Für ihre Herstellung eignet sich am besten eine Reaktion, die schon von KEKULÉ (*A.* 221, 245 [1883]; *BASF, D. R. P.* 32294) aufgefunden, von J. THIELE und E. DRALLE (*A.* 302, 291 [1898]) zu einem sehr bequemen Darstellungsverfahren ausgearbeitet wurde. Trägt man gepulverte Weinsäure in die $4\frac{1}{2}$ -fache Menge rauchender Salpetersäure ein und fügt das gleiche Volumen konz. Schwefelsäure hinzu, so erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei von Nitroweinsäure. Ausbeute 120% der angewendeten Weinsäure. Die gut abgepreßte Rohsäure wird in wenig Wasser gelöst. Man stumpft mit fester Soda den größten Teil der anhaftenden Mineralsäure ab – Malachitgrünpapier darf nicht mehr wesentlich verändert werden – und fügt eine gesättigte Lösung von überschüssigem Natriumacetat hinzu. Nach 24 Stunden haben sich 100–140% vom Gewicht der Weinsäure als dioxyweinsaures Natrium abgeschieden.

Dioxyweinsäure ist als Reagens auf Natrium vorgeschlagen worden (H. J. H. FINTON, *Soc.* 67, 49 [1895]). Wichtig ist die Verwendung des Natriumsalzes zur Herstellung von Tartrazin (Hydrazingelb O, Echtwollgelb G, Wollechtgelb, Säuregelb A T, Tartrabarin).

Literatur: GEORG COHN, Die Pyrazolfarbstoffe. Stuttgart 1910, Ferd. Enke. · G. Cohn.

Dipenten (= inaktives Limonen) s. Terpene.

Diphenblau R (*Agfa*), 1893 von SCHULTZ erfunden, ist ein basischer Azin-farbstoff und wird durch Oxydation von Aminodimethylanilin und Di-p-tolyl-m-phenylendiamin in alkoholischer Lösung mit Kaliumbichromat erhalten. Es dient ebenso wie die verwandte Marke B zur Erzeugung licht- und waschechter Blau im Kattundruck. Die Marke **Diphenblau-Base** wird auch in der Baumwoll- und Seidenfärberei gebraucht.

Ristenpart.

Diphenyl s. Biphenyl (Bd. II, 536).

Diphenylamin s. Anilin (Bd. I, 445).

Diphenylaminblau spritlöslich (*Durand*), 1866 von GIRARD und DE LAIRE erfunden, ist ein basischer Triphenylmethanfarbstoff und wird durch Erhitzen von p-Rosanilinbase mit Anilin und Benzoesäure bei 180° erhalten. Braunes Pulver, in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol löslich, dient in der Seidenfärberei, mehr aber zur Herstellung von Anilinblau durch Sulfurieren.

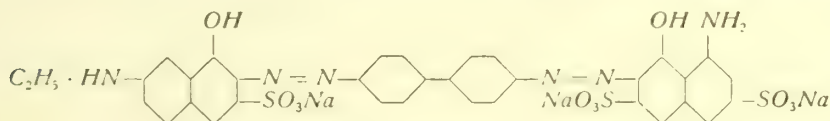
Diphenylaminblau (*Sandoz*) entspricht Baumwollblau (*Wülfig*) (Bd. I, 186).

Ristenpart.

Diphenyl-Farbstoffe (*Geigy*) sind substantive Baumwollfarbstoffe vom Charakter der Diaminfarbstoffe (*Cassella*). Hierhin gehören:

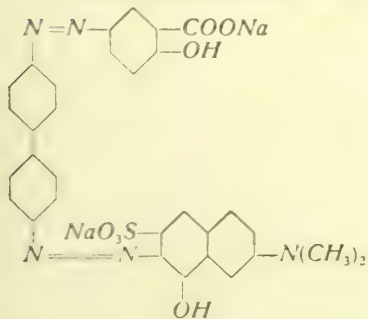
Diphenylblau BT und KF *konz.*, letzteres kann kaltgefärbt werden.

Diphenylblauschwarz, 1895 von RIS und SIMON erfunden, ist der Disazo-

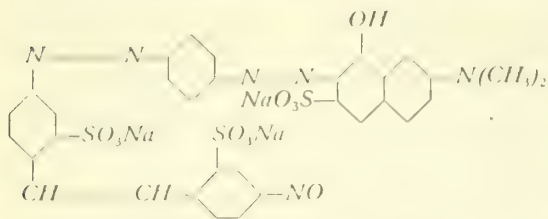


farbstoff aus Benzidin und je 1 Mol. H-Säure und Äthylaminonaphtholsulfosäure γ . *D. R. P.* 103149 (*Friedländer* 5, 576). Dunkelgraues Pulver.

Diphenylbraun BN (Formel nebenstehend), 3 GN und RN, 1895 von RIS erfunden; sie sind die Disazofarbstoffe aus Benzidin bzw. Tolidin und je 1 Mol. Salicylsäure und 2-Dimethylamino-8-naphthol-6-sulfosäure bzw. 2-Methylamino-8-naphthol-6-sulfosäure. *D. R. P.* 103149 (*Friedländer* 5, 576). Dunkelbraune Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Neuere Marken sind BVV extra, 1910, und GS, 1906.



Diphenylcatechin G (Formel nebenstehend), **-chrysoin** KK und **-echtblau**

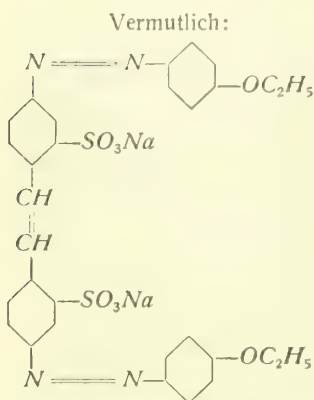


G, 1899 von Ris erfunden; sie werden durch Diazotierung des Kondensationsprodukts aus 2 Mol. p-Nitrotoluolsulfosäure und 1 Mol. p-Phenylendiamin und Kupplung mit 2-Dimethylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, bzw. Phenol mit nachträglicher Äthylierung bzw.

2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure erhalten. *D. R. P.* 117729 (*Friedländer* 6, 1031). Dunkelbraune Pulver, die ungebeizte Baumwolle catechubraun bzw. rötlich orange bzw. dunkelbraun färben.

Diphenylchlorgelb G, 1909, und FF extra konz., 1912, sehr licht- und säureecht, die Marke G ist auch chlorecht, FF extra alkali-, wasser- und bügelecht, sowie rein im Ton.

Diphenylchrysoin G, 1899 von Ris erfunden, ist das äthylierte Kondensationsprodukt aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure und p-Aminophenol mit Natronlauge. Gelblich braunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Baumwolle goldgelb. Die Marke 2GS, 1912, ist säure-, chlor-, schwefel-, wasch- und wasserecht, färbt Halbwole und Halbseide seitengleich und wird durch Hydrosulfit weiß geätzt.



Diphenylcitronin G, 1897 von Ris durch Kondensation von Dinitrodibenzylsulfosäure mit Anilin bei Gegenwart von Natronlauge (Formel s. Bd. II, 111) nach *D. R. P.* 101760 und durch Oxydation dieses Kondensationsproduktes mit Natriumhypochlorit nach *D. R. P.* 106230 und im selben Jahre von GREEN und WAHL durch Kondensation von Dinitrostilbendisulfosäure mit Anilin und Natronlauge nach *D. R. P.* 113514 erhalten (*Friedländer* 5, 646 und 649; 6, 1028). Grünstichiges, wasch- und alkaliechtes Gelb.

Diphenylechtblau GG, 1908. R, 4 R, 1909; sie sind sehr licht- und säureecht.

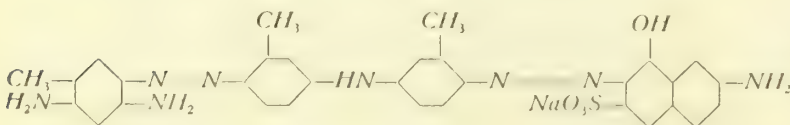
Diphenylechtbordeaux B, 1908, licht- und säureecht, für Halbwole und Halbseide geeignet; 3B und G konz., 1910, lichteht, für Halbwole geeignet und mit Hydrosulfit ätzbar.

Diphenylechtgelb, 1897 von Ris aus Dinitrobenzylsulfosäure nach *D. R. P.* 100613 und von GREEN und WAHL aus Dinitrostilbendisulfosäure nach *D. R. P.* 113514 durch Kondensation mit Primulin bei Gegenwart von Natronlauge erhalten. Gelbes Pulver, dient zur Erzeugung eines licht-, wasch-, säure- und alkaliechten Gelbs, auch auf Seide, Halbseide und Halbwole.

Diphenylechtgrau B konz., wasch-, säure-, bügel- und lichteht. Färbt in Halbseide die Seide ganz wenig an.

Diphenylechtrot, gleich Azidinechtrot F (Bd. II, 64).

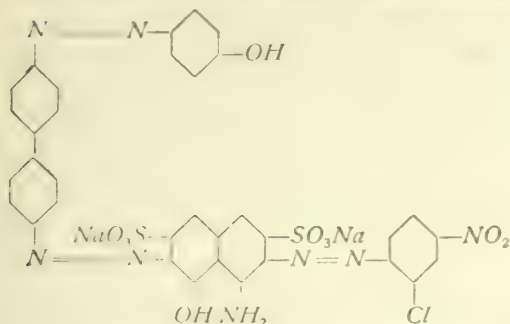
Diphenylechtschwarz, 1896 von Ris erfunden, ist der Disazofarbstoff aus p-Diaminoditolyamin und je 1 Mol. Aminonaphthol-sulfosäure γ und m-Tolylendiamin.



Schwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich.

Diphenylechtviolett B und R, 1909, sehr lichtecht; die Marke B ist auch sehr säure- und waschecht, aber mäßig bügelecht.

Diphenylgrün 2G, 1908, säureecht; 3GF, 1913, mit Hydrosulfit ätzbar und für Holzbast, Jute, Kunstseide und Leinen geeignet; G und 3G, 1898 und 1896 von SIMON erfunden, sind die Trisazofarbstoffe aus Benzidin und o-Chlor-p-nitranilin als Diazo- und H-Säure und Phenol bzw. Salicylsäure als Azokomponenten. A.P. 628233. Dunkle Pulver, in Alkohol ersteres violett, letzteres grün löslich.



Diphenylorange RR entspricht Azidinorange D 2 R (Bd. II, 65).

Diphenylrot 8B entspricht Acetopurpurin 8 B (Bd. I, 114).

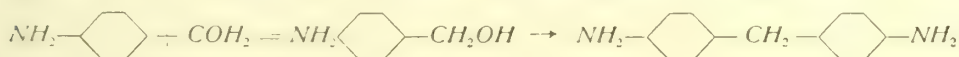
Diphenyltieffblau R, 1911, und G, 1912, mit Hydrosulfit ätzbare Marineblau. Letzteres läßt sich mit β -Naphthol entwickeln; mit Diazo-p-nitranilin gekuppelt, gibt es ein waschechtes Olive.

Ristenpart.

Diphenylmethan, Benzylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, bildet lange, prismatische Nadeln von angenehmem, an Orangen erinnernden Geruch, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Schmelzp. 23° , Kp. $261-262^\circ$. Es soll an Stelle des Geraniumöls in der Seifenparfümerie Verwendung finden (Ch. Ztg. Rep. 1912, 360).

Wichtiger sind die Aminoverbindungen, die aber nicht aus dem Kohlenwasserstoff, sondern synthetisch aufgebaut werden. Sie entstehen durchwegs durch Kondensation von Formaldehyd mit dem entsprechenden Amin.

Diaminodiphenylmethan bildet sich nach folgender Gleichung:



(vgl. auch B. 27, 810; D. R. P. 53937, 55565, 96762).

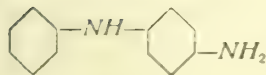
Tetramethyldiaminodiphenylmethan entsteht aus Dimethylanilin (Bd. II, 315); m-Toluyldiamin liefert das Tetraaminoditolyimethan (Bd. I, 159).

Das Tetramethyldiaminodiphenylmethan dient zur Herstellung von Auramin und Triphenylmethanfarbstoffen.

G. Cohn.

Diphenylmethan-Farbstoffe s. Triphenylmethanfarbstoffe.

Diphenylschwarzbase I (M. L. B.) ist p-Aminodiphenylamin und wird nach einer dem Anilinschwarz entsprechenden Vorschrift zur Erzeugung eines unvergrünlichen Schwarz besonders im Kattundruck angewendet.



Diphenylschwarzöl DO ist eine Mischung der Base mit

3 T. Anilin.

Ristenpart.

Diphtherie-Heilserum s. Serum.

Diplosal (Boehringer), Salicylosalicylsäure,

C_6H_4 $\begin{cases} CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ OH \end{cases}$ wird dargestellt nach D. R. P. 211403 und Zusätzen (D. R. P. 214044 und 222941), indem man auf Salicylsäure bzw. Salicylate nicht mehr als die theoretische Menge eines Kondensationsmittels, wie Phosgen, PCl_5 , Thionylchlorid unter gemäßigten Reaktionsbedingungen (Gegenwart von Pyridin oder Dimethylanilin) einwirken läßt. Das Gemisch bleibt einige Tage sich selbst überlassen, wird dann in überschüssige 12% ige Salzsäure eingetragen und das ausgeschiedene Gemisch von Diplosal und Salicylsäure durch Auskochen mit Wasser getrennt.

Weiße, geruchlose Krystalle vom Schmelzp. 147° , von schwach bitterlichem Geschmack, fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol

und Äther. Alkalien verseifen bereits in der Kälte. Als „107% ige Salicylsäure“ 1908 in den Arzneischatz eingeführt und als reizloses Salicylpräparat, das erst im Darm allmählich gespalten wird, empfohlen in Dosen von 1–3 g täglich. *Zernik.*

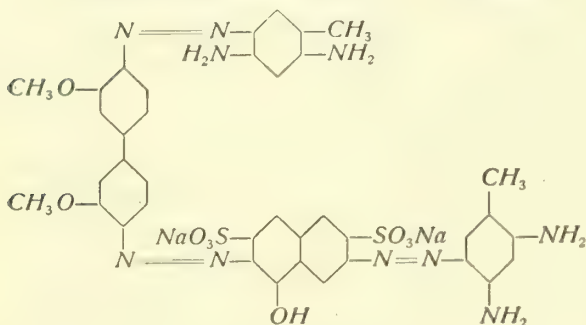
Dipropäsin (FR. FRITZSCHE & CO., Hamburg),

$\text{COOC}_3\text{H}_7 \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7$ gewonnen durch Einwirkung von COCl_2 auf Propäsin (s. d.), weißes, voluminöses Pulver vom *Schmelzp.* 171–172°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wurde 1908 als schmerzstillendes Mittel bei Magen- und Darmleiden empfohlen, hat aber keinerlei Bedeutung erlangt. *Zernik.*

Dipropylbarbitursäure, Proponal (Merck, Bayer), Acidum dipropyl-

$\text{C}_3\text{H}_7 \diagup \text{C} \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{HN} \\ \text{CO} \cdot \text{HN} \end{matrix} \diagdown \text{CO}$ $\text{C}_3\text{H}_7 \diagdown$ barbituricum (M. L. B.), Dipropylmalonylharnstoff, wird in ganz analoger Weise dargestellt wie die Diäthylbarbitursäure (s. d.). Krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack. *Schmelzp.* 145°. Kaum löslich in kaltem Wasser (1:1640), löslich in 70 T. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, alkalischen Flüssigkeiten. Teilt die meisten Reaktionen mit Diäthylbarbitursäure. Anwendung wie letztere als Hypnoticum, wirkt aber stärker, weshalb Dosen von 0,15–0,3 g genügen; hat keine sonderliche Verbreitung gefunden. *Zernik.*

Direktblauschwarz B, 2 B (Bayer), 1893 von KIRCHHOFF erfunden, ist



der substantive Trisazofarbstoff aus Dianisidin und 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, gekuppelt mit 2 Mol. m-Toluylendiamin. *D. R. P.* 108215 und 111744 (*Friedländer* 5, 564, 565). Schwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol violett löslich, gibt ein billiges Blauschwarz, das mit Formaldehyd oder Diazo-p-nitranilin nachbehandelt werden kann. Die Marke

VT ist für Halbwolle bestimmt.

Ristenpart.

Direktbraun R (Geigy) entspricht Azidinorange D 2 R (Bd. II, 65). Verwandt sind die Marken B, 3 B, G, 5 G und RA.

Ristenpart.

Direktechtbraun B, GG (Bayer) sind substantive Baumwollfarbstoffe, die sich auf der Faser entwickeln und mit Benzonitrol kuppeln lassen.

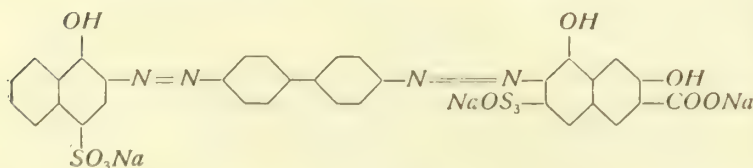
Ristenpart.

Direktechtsäurerot B, 3 B, 8 B, G und R (Wülfig), 1908, sind substantive Baumwollfarbstoffe von guter Säure- und Lichtechtheit.

Ristenpart.

Direkt-Farbstoffe (Ciba und Leonhardt) sind substantive Baumwollfarbstoffe vom Charakter der Diaminfarben (Cassella). Von Ciba werden in den Handel gebracht:

Direktblau B und R, 1891 von SCHMIDT erfunden; sie sind die Disazofarbstoffe

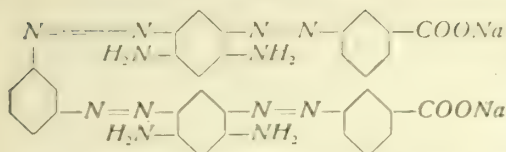


Marke B.

aus Dianisidin bzw. Tolidin und je 1 Mol. 1,7-Dioxy-6-naphthoe-3-sulfosäure und 1-Naphthol-4-sulfosäure. *D. R. P.* 67000 und 75258 (*Friedländer* 3,

505 und 698). Sie dienen auch zum Färben von Halbwolle und Halbseide. Die Marke RW, 1908, läßt sich nachkupfern.

Direktbraun J, JP, 1891, ist der Tetrakisazofarbstoff aus Bismarckbraun und 2 Mol. m-Aminobenzoessäure. *D. R. P.* 76127 (*Friedländer 3*, 746). Braunes Pulver, in Alkohol schwer löslich. Die Marke M ist gleich Azidinbraun M (Bd. II, 62).



Direktbrillantblau 8B, 1912, liefert, in essigsaurem Bade gefärbt, ein grünstichiges Blau.

Direktcatechin G und GG, 1913; sie geben Braun, deren Wasch- und Lichtechtheit durch Nachkupfern verbessert wird. Mit Hydrosulfit ätzbar.

Direktechtrot F entspricht Azidinechtrot F (Bd. II, 64).

Direktechtscharlach B, 3B, G und R, 1908, sind säure-, koch- und schweißecht. Die Marke 8B, 1909, eignet sich für Apparatefärberei.

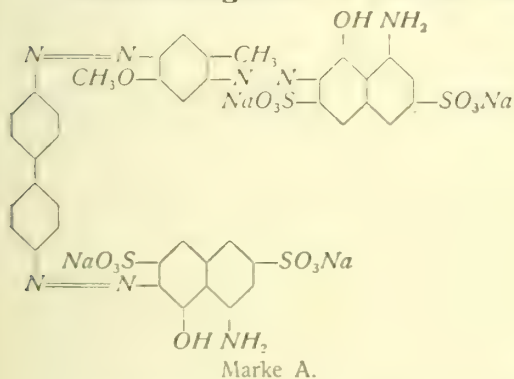
Direktechtschwarz B, 1907, dient als lichtehtes Grau für Futterstoffe und zum Abtönen von Modifarben. Kann auch mit β -Naphthol und Toluylendiamin entwickelt werden.

Direktgelb CR; es ist lichteht, durch Nachkupfern und Nachchromen auch waschecht und grünstichiger und mit Hydrosulfit weiß ätzbar. Die Marke G entspricht Azidinechtgelb G (Bd. II, 63). Die chlorechte Marke T ist damit verwandt.

Direktgrün GF und BF, 1913, mit Hydrosulfit ätzbar.

Direkthimmelblau grünlich; es wird im Kattundruck für Ätzzwecke gebraucht.

Direktindigoblau A und BK sind die Trisazofarbstoffe aus Benzidin und m-Amino-p-kresoläther, gekuppelt mit 2 Mol. Aminonaphtholdisulfosäure H bzw. Aminonaphtholsulfosäure γ . Die Marke BN ist der Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 Mol. Aminonaphtholdisulfosäure H und Dioxysulfonaphthoesäure. *D. R. P.* 83244 (*Friedländer 4*, 972). Die direkten blauen Färbungen sind säure- und alkaliecht; diazotiert und mit β -Naphthol oder Toluylendiamin entwickelt, entsteht Schwarz.



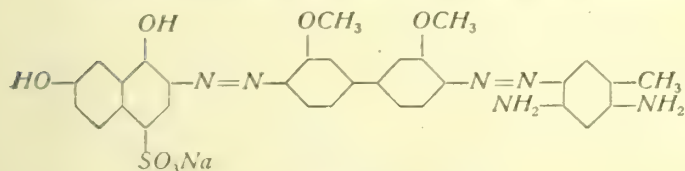
Direktlichtblau, mit Hydrosulfit ätzbar.

Direktorange G und R entsprechen Alkaliorange GT und RT (Bd. I, 221). Die trübere Marke T ist lichtehter.

Direktrosa BN und GN.

Direktsafranin B, säureecht, für Wolle auch geeignet.

Direktviolett BB und R, 1894 von MÜLLER erfunden, sind die Disazofarbstoffe aus Dianisidin bzw. Benzidin und je 1 Mol. m-Toluylendiamin und 1,7-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure bzw. Dioxynaphthoesulfosäure. *A. P.* 524069.



Schwarze Pulver, in Wasser violett, in Alkohol rot löslich. Verwandte Marken sind C, CB, N, O; letztere ist gleich Benzoviolett O.

Von *Leonhardt* werden in den Handel gebracht:

Direktblau RBA, gleich Azidinreinblau (Bd. II, 66). Verwandt sind die Marken JBN und JRN, 1909, und BX und RW, 1910.

Direktbordeaux, 1905, auch für Wolle geeignet.

Direkt dunkelbraun M, gleich Azidinbraun M (Bd. II, 62).

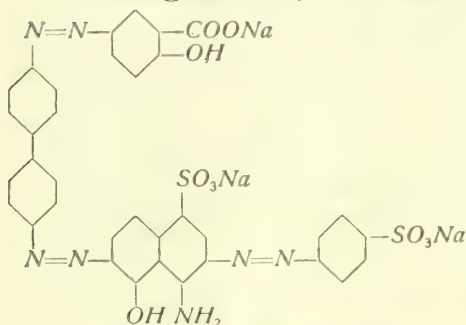
Direkt echtgelb BN, gleich Benzaminechtgelb B (Bd. II, 312). Die Marke FG, 1910, wird mit Seife gefärbt und ist sehr lichtecht.

Direkt echtrot 4BS, 1909; egalisiert gut und ist licht- und säureecht.

Direkt echtschwarz G, 1912 und B, 1913, lichtecht und, wenn mit Formaldehyd nachbehandelt, auch waschecht; blumiges Schwarz für Kunstseide, auch für Halbwolle.

Direktgelb CRG, gleich Aurophenin O (Bd. II, 42).

Direktgrün CO, 1893 von MÜLLER und KIRCHHOFF erfunden, ist der Trisazofarbstoff aus Benzidin und je 1 Mol. Salicylsäure einerseits und aus Diazosulfanilsäure mit 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure gekuppeltem Azofarbstoff andererseits. *D. P. a.* A 3574 (*Friedländer* 4, 948). Schwarzes Pulver, in Alkohol unlöslich. Die Marken FFB und FFG, 1911, sind lebhafter und auch für Halbwolle geeignet.



Direktreinblau FF, 1909. **Direktrot** B, CES, 8 B und 10 B; 8 B ist säure- und chlorecht.

Direktschwarz B, C, FF extra und U; die Marken FFS und FFL, 1911, egalisieren gut, sind für die Apparatfärberei geeignet und färben Halbwolle fadengleich an; HB ist gleich Azidinschwarz BHN; HW extra, 1909, ist billig und für Halbwolle gut geeignet; EW und RW extra, 1910, sind billige, nicht bronzierende Schwarz für den Kattundruck, die außerdem Halbwolle seitengleich anfärben und auch für Leinen, Jute und Fiber geeignet sind.

Direktviolett B, R und OD, 1911, die beiden ersten licht- und säureecht; das dritte sehr ausgiebig; N, 1910, egalisiert gut und färbt in Halbwolle die Baumwolle dunkler an.

Ristenpart.

Direktgelb G (*Griesheim*), 1910, ist ein substantiver Baumwollfarbstoff, leicht löslich und wasch-, säure-, licht- und chlorecht. Die Marke R ist ein Azoxy-Farbstoff für Baumwolle.

Ristenpart.

Direktgelb R (*Bayer, Griesheim, St. Denis*), RT (*Clayton*), entspricht Azidinechtgelb G (Bd. II, 63).

Ristenpart.

Direktorange G (*Geigy*) gleich Chloraminorange G (Bd. III, 441). Die Marke RF, 1910, ist leicht löslich, alkali- und bügelecht und auch für Halbseide und Jute geeignet. Die Marke A, 1913, färbt Halbseide und Halbwolle seitengleich.

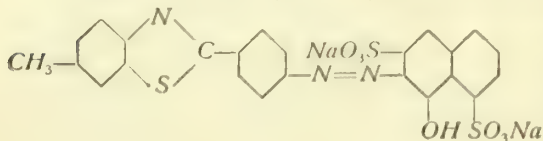
Ristenpart.

Direktorange Y und R (*Schöllkopf*) entsprechen Alkaliorange GT und RT (Bd. I, 221).

Ristenpart.

Direktrosa G (*Sandoz*), 1888 von SCHULTZ erfunden, ist der substantive Azofarbstoff aus Dehydrothio-p-toluidin und α-Naphthol-4-disulfosäure. Graurotes Pulver. Färbt Baumwolle und Wolle und ist bügel-, licht- und alkaliecht.

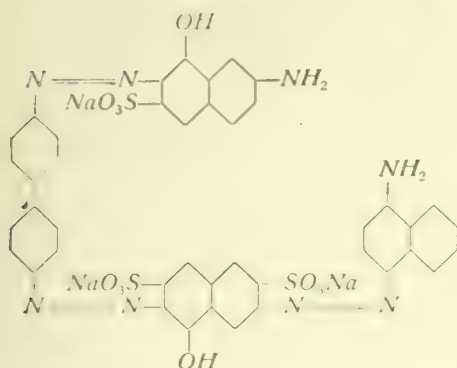
Ristenpart.



Direktschwarz RC (Bayer), 1908, ist ein Halbwollfarbstoff und dient zum Nachdecken von Noppen.

Ristenpart.

Direktschwarz V (Sandoz), 1896 von BÖNIGER erfunden, ist der substantive



Trisazofarbstoff aus Benzidin, einerseits mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure (γ) gekuppelt, andererseits mit 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure und weiterhin mit α -Naphthylamin. *D. R. P.* 109161 (*Friedländer* 5, 574). Graues Pulver, in Alkohol unlöslich; das direkt gefärbte Violett-schwarz geht, mit β -Naphthol entwickelt, in ein Dunkelblau, mit Toluylendiamin in ein Schwarz über. Beide sind gut waschecht.

Direkttiefschwarz EW' und RW extra (Bayer) entsprechen Baumwollschwarz RW und E extra (BASF) (Bd. II, 204).

Ristenpart.

Direktviolett R (Schöllkopf) entspricht Azidinviolett DV (Bd. II, 67, 325).

Disazofarbstoffe s. Azofarbstoffe (Bd. II, 90).

Dismembratoren s. Zerkleinerungsmaschinen.

Dispargen (CHEM. FABRIK REISHOLZ) ist ein Silberkolloid, das 30% Ag und als Schutzkolloid ein Abbauprodukt des Glutins enthält.

Dispersion ist die Bezeichnung für Lichtzerstreuungsvermögen.

Licht von verschiedener Wellenlänge wird bekanntlich verschieden stark gebrochen; z. B. ist das Brechungsvermögen des Benzols für das Licht der roten Wasserstofflinie H_α bei 20° $n_\alpha = 1,49663$, für das Natriumlicht $n_D = 1,50144$, für die blaugrüne Wasserstofflinie H_β $n_\beta = 1,51327$ und für die violette Wasserstofflinie H_γ $n_\gamma = 1,52361$. Als ein gewisses Maß für das Lichtzerstreuungsvermögen, die Dispersion, des Benzols pflegt man den Unterschied $n_\gamma - n_\alpha$ willkürlich anzunehmen. In der physikalischen Chemie pflegt man, ebenso wie man das Brechungsvermögen (s. d. Bd. III, 33) einer Substanz durch ihre Molekularrefraktion darstellt, auch die Molekulardispersion entsprechend darzustellen durch den Unterschied der Molekularrefraktionen für die Linien H_γ und H_α :

$$M_\gamma - M_\alpha = \frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Ebenso wie die Refraktion, so hat man auch die Molekulardispersion additiv aus den Dispersionswerten, welche den Atomen der verschiedenen Elemente eigentümlich sind, zusammensetzen gesucht. Im besonderen hat sich J. BRÜHL hierum bemüht. Die Schwierigkeiten sind auf diesem Gebiet aber sehr groß, weil die Dispersion noch viel stärker als die Refraktion von den besonderen Bindungsverhältnissen der Atome im Molekül beeinflusst wird. Z. B. beträgt die Atomdispersion für Hydroxylsauerstoff 0,015, für Äthersauerstoff 0,019, für Carbonylsauerstoff 0,078.

Die Festsetzung $M_\gamma - M_\alpha$ schließt ferner den Mangel in sich, daß die beiden Grenzen für den Dispersionsbereich willkürlich gewählt sind. Ganz und gar versagt sie natürlich für Substanzen, welche anomale Dispersion zeigen, z. B. Fuchsin, dessen alkoholische Lösung die violetten Strahlen am wenigsten, stärker die roten und am stärksten die gelben Strahlen ablenkt.

Literatur: F. EISENLOHR, Molekularrefraktion und Dispersion. Stuttgart 1912. Über anomale Dispersion von Farbstoffen, Metallen und Dämpfen findet man eine gute Übersicht in MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., II, S. 215–228.

K. Arndt.

Dissipatoren (Gitterschornsteine) werden von WISLICENUS Vorrichtungen nach *D. R. P.* 228922 genannt, welche dazu dienen, die gesundheits- und vegetations-schädlichen Essengase vieler Industriezweige mittels der Luftbewegung der Atmosphäre zu zerstreuen und aufzulösen. Diese Wirkung wird nach Abb. 3 und 4 durch zahlreiche wagrechte radiale Durchbrechungen der oberen Essenwandung erreicht, wobei die Anzahl und Größe sowie die Entfernung vom Essenaustritt sich nach der Temperatur und Zusammensetzung der Essengase richtet.

Die Luft tritt durch die Durchbrechungen in möglichst verschiedenen Richtungen und Geschwindigkeiten nach und nach zu den Essengasen hinzu und verursacht in ihnen verteilende Wirbelbewegungen und stufenweise Verdünnungen, wodurch nach dem Austritt die weitere Auflösung in Einzelstrahlen leicht erfolgt. Wird schon innerhalb der Esse das Gas auf das 5fache verdünnt, so steigt die Verdünnung beim Austritt auf das 50fache und nimmt mit der Entfernung

von der Esse noch weiter zu. Die Rußteilchen werden in kurzem Abstand von der Esse unsichtbar und die gasförmigen Bestandteile je nach ihrem ursprünglichen Gehalt bis zur Unschädlichkeit verdünnt.

Besonders wertvoll sind die Dissipatoren bei Rösthütten, Glas- und Ultramarinfabriken u. dgl., wo die Verwertung der Abgase an der Rentabilitätsfrage scheitert und die sonstigen Beseitigungsanlagen wie Waschvorrichtungen und übermäßig hohe Essen, die überdies meist wirkungslos bleiben, umfangreiche Anlage- und Betriebskosten erfordern. Die Dissipatoren benötigen keinerlei Betriebskraft und sonstige laufende Ausgaben, beeinträchtigen auch, was sehr wesentlich ist, den Essenzug in keiner Weise.

Ihre Wirksamkeit wird noch durch Umkleidung mit weiteren Gitterschäften (Multidissipatoren) gesteigert, da hierdurch die Verwirbelung der Abgase mit Luft soweit erhöht werden kann, daß vielfach bereits die Anbringung auf dem Kanalmund der Flugstaubkanäle ausreicht. Im übrigen empfiehlt es sich aber, hochkonzentrierte Gase einer vorhergehenden, wenn auch unvollkommenen Entsäuerung zu unterwerfen, bevor sie in den Dissipator geleitet werden. Dieser kann z. B. unmittelbar auf dem Kalkentsäuerungsturm aufgebaut werden und erhält dann nur die Aufgabe, die der Kalkeinwirkung entgangenen Restgase unschädlich zu machen.

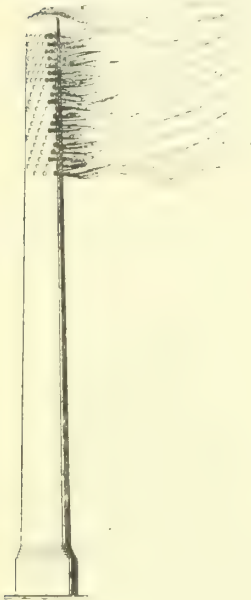


Abb. 3.

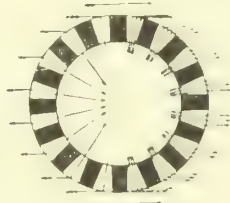


Abb. 4.

Wie leicht ersichtlich, wirkt der Dissipator am besten bei starken Luftströmungen, aber hier kommt er ganz besonders zur Geltung, da diese ohne Dissipator die Essengase in dichten Schwaden zu Boden führen. Bei geringer Luftbewegung ist dagegen die Gefährdung an und für sich geringer, weil die Gase infolge ihrer hohen

Eigenwärme die hohen Luftschichten aufsuchen und sich dort allmählich auflösen, bevor sie zu Boden sinken. Der Dissipator bringt aber selbst bei geringer Luftbewegung heftige Wirbelbewegungen in der Esse hervor, wenn die Durchbrechungen der Essenwand systematisch bereits in den unteren Teilen beginnen und nach oben hin

nach bestimmten Gesetzen zunehmen. Die Durchbrechungen werden als Lochsteine ausgeführt und oftmals mit Vorsprüngen versehen, um die Luftmischung zu vergrößern. Für Blech- und Betonschornsteine werden besondere Formen verwendet.

Vertrieb durch die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT A.-G., Frankfurt a. M.

Literatur: WISLICENUS, Über die Abgasfrage und die Bekämpfung der Restgase durch Gitterschornsteine. Dresden 1911. H. Rabe.

Dissoziation. Viele Stoffe zerfallen beim Erhitzen in einfachere Teile, z. B. Ammoniak in seine Bestandteile Stickstoff und Wasserstoff. Besonders wichtig sind in wissenschaftlicher Beziehung die umkehrbaren Zerfallsvorgänge, welche durch entsprechende Änderung der äußeren Bedingungen rückgängig gemacht werden können. Bei diesen Vorgängen stellen sich zwischen den zerfallenden Stoffen und ihren Zerfallsprodukten Gleichgewichte ein, welche durch das Massenwirkungsgesetz geregelt werden. Infolge dieses Gesetzes gilt folgender allgemeiner Leitsatz: Weil die Dissoziation eines Gases meist mit einer Vermehrung der Molekülzahl und demgemäß mit einer Volumenzunahme verbunden ist, drängt Erhöhung des Druckes die Dissoziation zurück und steigert Druckabnahme umgekehrt die Dissoziation. Bei Spaltungen, durch welche die Molekülzahl nicht geändert wird, z. B. $2 HJ = H_2 + J_2$, ist der Druck ohne Einfluß auf das Gleichgewicht. Aus dem zweiten

Hauptsatz der Thermodynamik folgt der Leitsatz, daß Dissoziationen, die mit Wärmeabsorption verbunden sind, z. B. der Zerfall des Ammoniaks, durch Temperaturerhöhung befördert werden, und umgekehrt.

Auch die Moleküle der Elemente beginnen bei sehr hoher Temperatur in ihre Atome zu zerfallen; bei Jod ist dieser Zerfall schon unter 1000° erheblich.

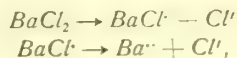
Von anderer Art ist die „elektrolytische Dissoziation“. Nach der Iontheorie sind alle Elektrolyten in Lösung mehr oder minder in ihre Ionen zerfallen, z. B. Kaliumchlorid in normaler wässriger Lösung zu 75% in die Kationen K^+ und die Anionen Cl^- . Verdünnen der Lösung steigert die Dissoziation. In verschiedenen Lösungsmitteln ist die elektrolytische Dissoziation ein und desselben Elektrolyten je nach der „dissoziierenden Kraft“ des Lösungsmittels verschieden groß. Was die verschiedenen Elektrolyte anlangt, so sind die starken Säuren und Basen sowie ihre Salze in wässriger Lösung schon bei mäßiger Verdünnung weitgehend in ihre Ionen gespalten, dagegen z. B. eine schwache Base wie Ammoniak und die meisten organischen Säuren nur in geringem Grade.

Dissoziationsgrad ist das Verhältnis der Konzentrationen von gespaltenen und ungespaltenen Substanz. Man pflegt meist den Dissoziationsgrad in Prozent anzugeben. Z. B. zerfällt Ammoniak bei 627° und Atmosphärendruck zu 99,8% in Stickstoff und Wasserstoff, Kohlendioxyd bei 1727° und Atmosphärendruck zu 1,8% in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Man ermittelt den Dissoziationsgrad eines hochoerhitzten Gases, indem man das Gasgemisch sehr schnell abkühlt, so daß das der Ofentemperatur entsprechende Gleichgewicht „einfriert“, und das Gemisch dann analysiert. Oft kann man auch durch physikalische Messungen, z. B. der Volumenänderung, den Dissoziationsgrad ermitteln.

Den Grad der elektrolytischen Dissoziation erfährt man durch Leitfähigkeitsmessungen. Man folgert aus Messungen an sehr verdünnten Lösungen des betreffenden Elektrolyten seine Äquivalent-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_{∞} . Dann ergibt sich, wenn Λ die Leitfähigkeit bei der in Frage kommenden Konzentration ist, $\alpha = \Lambda : \Lambda_{\infty}$ als der Dissoziationsgrad bei dieser Konzentration. Auch durch Messen der elektromotorischen Kraft von geeignet zusammengestellten Konzentrationsketten kann man die Konzentration der betreffenden Ionen und somit den Dissoziationsgrad des sie abspaltenden Elektrolyten ermitteln.

Wenn aber der betreffende Elektrolyt auf verschiedene Weise dissoziiert sein kann, z. B. stufenweise:



dann kann man nicht ohne weiteres für jede Stufe ihren Dissoziationsgrad angeben, sondern bedarf weiterer Daten.

Besonders wichtig ist die Bestimmung des Dissoziationsgrades von Säuren und Basen, weil die Konzentration der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen bei vielen chemischen Vorgängen eine wichtige Rolle spielt (s. Affinitätskonstante).

K. Arndt.

Dithion ist ein Gemisch der Natriumsalze zweier isomerer Dithiosalicylsäuren. Gewonnen nach D. R. P. 46413 (Heyden) durch Erhitzen von Salicylsäure und Chlorschwefel auf 150° Gelbliches, amorphes Pulver; wurde s. Z. als Antirheumaticum empfohlen; längst außer Gebrauch

Zernik.

Dithionsäure s. Thionsäuren.

Diuretin s. Theobrominnatrium-Natriumsalicylat.

Zernik.

Dividivi s. Gerbstoffe.

Dochtkohle s. Beleuchtung, elektrische (Bd. II, 281), u. elektrische Kohlen.

Döglingtran s. Fette und Öle.

Dolomit ist Calciummagnesiumcarbonat; s. Magnesiumverbindungen.

Domingoalizarin-Farbstoffe (*Leonhardt*) sind licht- und walkechte Beizenfarbstoffe für Wolle. Hierhin gehören:

Domingoalizarinblau G und R, und **Domingoalizarinbordeaux** 1904. Letzteres wird mit Fluorchrom fixiert; sie lassen Baumwolleffekte weiß; **Domingoalizarinbraun** B, G und R, und **Domingoalizarinschwarz** B, 1904; sie dienen auch im Kammzugdruck. Andere Schwarzmarken sind G, O, R, B. R 2 B. *Ristenpart*.

Domingochrom-Farbstoffe (*Leonhardt*) sind beizenziehende licht- und walkechte Azofarbstoffe für Wolle, die nach dem Einbadchromiervverfahren zu färben sind. Hierhin gehören:

Domingochrombraun R, 1906, B, G und 2 R.

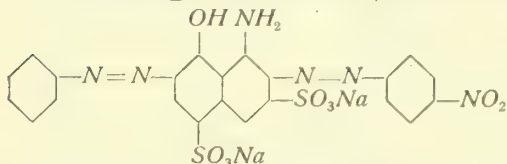
Domingochromgelb G, auch für Kammzugdruck, und GGG, besonders für Kunstwolle.

Domingochromgrün W, **Domingochromrot** B und G, auch mit Fluorchrom zu fixieren.

Domingochromschwarz FF und MOO, letzteres auch auf Vorsud zu färben.

Domingo-Farbstoffe (*Leonhardt*) sind saure Azofarbstoffe für Wolle und Seide. Hierin gehören:

Domingoblau R extra, 1904. **Domingoblauschwarz** B, 1899, aus Diazoanilin, Diazo-p-nitranilin und 1-Amino-8-naphthol-3,5-disulfosäure. *D. P. a.* F 8626 (*Friedländer* 4, 567 und 764). Schwarzbraunes Pulver mit violetterm Stich. Licht- und alkaliecht. Mit Zinkstaub und Zinnsalz ätzbar. Verwandt sind 2 B, 4 B, BN und 4 BN; ferner LK, LWB und LWG, 1904.



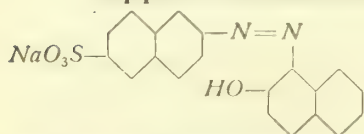
Domingogrün 3 G und H und **Domingoschwarz** S.

Domingoviolett A entspricht Äthylsäureviolett S 4 B (Bd. II, 11). *Ristenpart*.

Donarit s. Ammonsalpetersprengstoffe im Artikel Explosivstoffe.

Dongolaleder s. Leder.

Doppelbrillantscharlach G (*Agfa, Kalle, Levinstein*), G extra (*t. Meer*),

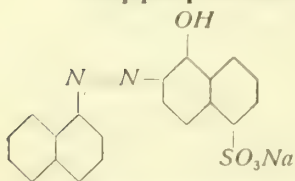


GMP (*Agfa*), 1882 von PRINZ erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus 2-Naphthylamin-6-sulfosäure und β -Naphthol. *D. R. P.* 22547 (*Friedländer* 1, 414). Rotbraunes Pulver, färbt ein Scharlach auf Wolle und Seide.

Die Marke S (*Kalle*) ist gleich Brillantdoppelscharlach 3 R. (Bd. II, 98). *Ristenpart*.

Doppelfarbendruck (Doppeltonfarbendruck, Dittochromotypie) s. Reproduktionsverfahren.

Doppelponceau R-4 R (*Bayer*) ist der saure Azofarbstoff aus α -Naphthylamin und 1-Naphthol-5-sulfosäure. Rotes Pulver färbt ein säure- und alkaliechtes Rot auf Wolle, Seide, Jute, Cocos und ist mit Zinkstaub ätzbar. *Ristenpart*.



Doppelsalze. Nicht selten krystallisieren 2 Salze miteinander in bestimmtem stöchiometrischen Verhältnis aus, z. B. Magnesiumchlorid mit Kaliumchlorid als

das Doppelsalz $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$ (Carnallit). Um die Erforschung der Bedingungen, welche für die Bildung und das Bestehen von Doppelsalzen in Berührung mit wässerigen Lösungen ihrer Bestandteile gelten, hat sich vornehmlich VAN'T HOFF verdient gemacht. Eine Handhabe, um Ordnung in dieses Gebiet zu bringen, bot ihm die Phasenregel (s. d.).

VAN'T HOFF und seine Mitarbeiter haben besonders die Bedingungen für die wichtigsten Salze der Staßfurter Lager in langjähriger Arbeit festgelegt. Z. B. wurde für Astrakanit $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 + 4H_2O$ festgestellt, daß er nur oberhalb 22° in Berührung mit der gesättigten wässerigen Lösung beständig ist. Nur bei 22° können die 3 Bodenkörper (s. d. Bd. II, 718) Astrakanit, Magnesiumsulfat und Natriumsulfat nebeneinander bestehen; unterhalb 22° verschwindet das Doppelsalz, oberhalb 22° entweder Magnesiumsulfat oder Natriumsulfat aus dem Gleichgewicht mit der Lösung. Solche für die Technik des Auskristallisierens wichtigen Befunde werden durch zeichnerische Darstellungen leichter verständlich und übersichtlich gemacht.

In Lösungen und in Schmelzen hat man bisher Doppelsalze nicht sicher nachgewiesen.

Literatur: VAN'T HOFF, Zur Bildung ozeanischer Salzablagerungen. Braunschweig 1905–1906.
– E. JÄNECKE, Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre. Halle 1908. *K. Arndt.*

Doppelscharlach (*Kalle*) ist das frühere Biebricher Scharlach (Bd. II, 407).

Doppelscharlach (*Wülfing*) ist gleich Doppelbrillantscharlach G (s. o.) — extra S (*Agfa, Levinstein*) gleich Marke S; — R (*Levinstein*) gleich Azococcin 2 R (Bd. II, 83).

Ristenpart.

Doppelvitriol (gemischter Vitriol, Adlervitriol) ist eine Mischung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, die in verschiedenen Verhältnissen zusammen krystallisiert sind. Salzburger Doppelvitriol (Doppeladler) enthält etwa 76%, Admonter 89% Eisenvitriol, bisweilen auch Zinkvitriol.

Dormiol (*Kalle*), Amylenchloral, $CCl_3 \cdot CH(OH) - O - C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, von FUCHS aufgefunden, bildet sich nach D. R. P. 99469 durch direkte Vereinigung von Chloral und Amylenhydrat als farblose ölige Flüssigkeit; D_{15} 1,24; Kp 93° . Im Handel als 50% ige wässerige Lösung — Dormiol solutum — vom spez. Gew. 1,12–1,13 oder in Gelatine kapseln mit je 0,5 g Dormiol purum. 1898 als gegenüber Chloralhydrat verhältnismäßig unschädliches Schlafmittel empfohlen; Dosis 1,5–3 g. *Zernik.*

Dormonal, Diäthylbarbitursäure „Höchst“ (s. d. Bd. IV, 1). *Zernik.*

Dotteröl s. Fette und Öle.

Dowsongas s. Kraftgas.

Drachenblut s. Balsame und Harze (Bd. II, 158).

Drahtglas s. Glas.

Drehung, optische. Einige Substanzen haben die besondere Eigenschaft, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen. Wie VAN'T HOFF und LE BEL 1874 gezeigt haben, enthalten diese „optisch aktiven“ Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, d. h. solche, die mit ihren 4 Valenzen 4 verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden halten. Auch asymmetrische Stickstoff- und Schwefelatome können einer Verbindung optische Aktivität verleihen. Außer von der Sonderart der betreffenden Substanz hängt der Grad der Drehung von der Konzentration, der Temperatur und der betreffenden Lichtart ab. Das spezifische Drehungsvermögen einer Substanz $[\alpha]$ ist der für eine bestimmte Wellenlänge (z. B. die Natriumlinie D) bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 20°) gemessene Drehungswinkel, umgerechnet auf die Konzentration 1 (in g auf das ccm) und die Länge 1 der durchstrahlten Schicht (in dm). Wenn α der bei der Konzentration c und der Länge l beobachtete Drehungswinkel ist, so wird demgemäß

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

Das Produkt aus spezifischem Drehungsvermögen und Molekulargewicht nennt man **molekulares Drehungsvermögen**.

Wenn für eine Lösung der Zusammenhang zwischen Drehungswinkel und Konzentration bekannt ist, so kann man durch die Messung des Drehungswinkels im Polarisationsapparat die unbekannte Konzentration der betreffenden optisch aktiven Substanz ermitteln. So verfährt man bekanntlich in der Zuckerindustrie, um den Gehalt von Zuckerlösungen zu bestimmen.

Im magnetischen Felde drehen alle Substanzen die Polarisationssebene. *K. Arndt.*

Dreifarbendruck s. Reproduktionsverfahren.

Dreifarbenphotographie s. Photographie in natürlichen Farben.

Drescher (Stäuber) ist eine zum Entstauben der Lumpen für die Papierbereitung (s. d.) dienende Maschine.

Drittelsilber enthält nach LEDEBUR (Die Legierungen, 4. Aufl., Krayn, Berlin 1913) 30–40 % Silber, 60–40 % Kupfer, 5–30 % Nickel, 0–15 % Zink, ist vereinzelt als Ersatz für Neusilber zur Herstellung von Tafelgeräten benutzt worden. *Oberhoffer.*

Drogen ist die Bezeichnung für gewisse Rohstoffe des Pflanzen- und Tierreichs, welche zu arzneilichen oder technischen Zwecken Verwendung finden. Die Umgrenzung des Begriffs „Droge“ ist keine scharfe, da manche als Arzneimittel verwendeten Rohstoffe gleichzeitig zu technischen oder Küchenzwecken dienen, so beispielsweise viele Gewürze, Farbstoffe, Gerbstoffe u. s. w., andererseits aber gewisse, in der Arzneikunde nicht verwendete Stoffe ebenfalls aus dem Drogenhandel bezogen werden können bzw. mit diesem eng verbunden sind. In England, im britischen Kolonialreiche und in Amerika umfaßt man mit dem Namen „Drogen“ meist sämtliche in der Pharmazie gebräuchlichen Stoffe, also auch die Chemikalien; wir beschränken uns hier auf die pharmazeutisch verwendeten Drogen des Pflanzen- und Tierreichs sowie einiger anderer.

Die Abstammung des Wortes „Droge“ ist noch nicht geklärt. Man hält vielfach für wahrscheinlich, daß es mit dem Stamme des Wortes „trocken“ in Verbindung steht, da die Drogen fast ausschließlich in getrocknetem Zustande zur Verwendung gelangen, doch wird auch diese Abstammung neuerdings bezweifelt.

Die Herkunft der Drogen ist keine eng begrenzte, da sich an der Lieferung von Drogen fast alle Länder der Erde beteiligen, welche eine Vegetation aufweisen. TSCHIRCH unterscheidet folgende geographische Drogenreiche: 1. Das mitteleuropäische, welches uns die Hauptmenge unserer Medizinalpflanzen liefert, unter denen als besonders wichtig zu nennen sind: Aconit, Belladonna, Digitalis, Enzian, Wurmfarne, Minze, Angelica, Levisticum, Senf, Lein, Fenchel, Kummel. 2. Das nördliche Drogenreich (Nordeuropa, Asien, Rußland) mit den Tearten, Lycopodium, Agaricum. 3. Das mediterrane Drogenreich, umfassend die Mittelmeerländer, mit Opium, Styrax, Mastix, Rosenöl, Galläpfeln. 4. Das nordafrikanische Drogenreich (Senegambien, Kordofan, Abessinien) mit Gummi arabicum, Senna, Koso, Sandarach. 5. Das zentralafrikanische Drogenreich mit Strophanthus, Kopal, Cola, Kalabarbohne, Colombowurzel und Gewürzen. 6. Das südafrikanische Drogenreich (Kapländer) mit Aloe, Buccubläthern, Panna. 7. Das nordostafrikanisch-arabisch-persische Drogenreich mit Asa foetida, Galbanum, Ammoniacum, Myrrhe, Weihrauch, Mekkabalsam. 8. Das sudastatische Drogenreich mit Ingwer, Galgant, Zedoaria, Cardamomen, Muskatnuß, Nelke, Pfeffer, Zimt, Cocos, Chinarinde, Kamaia, Brechnuß, indischem Hanf, Campher, Gutapercha. 9. Das chinesisch-japanische Drogenreich mit Campher, Aconit, Pfefferminzöl. 10. Das mittelamerikanische Drogenreich mit Kakao, Peru- und Tolubalsam, Sarsaparilla, Sabadilla, Cascarilla, Quassia, Guajac, Jalape, Campecheholz. 11. Das nordamerikanische Drogenreich mit Hydrastis, Gelsemium, Hamamelis, Lobelia, Podophyllum, Sassafras, Senega, Cascara Sagrada, Kolophonum, Canadabalsam, Carageen. 12. Das sudamerikanische Drogenreich mit Kautschuk, Curare, Guarana, Condurango, Matico, Copaivabalsam, Quassia, Ipecacuanha, Mate, Jaborandi, Carnaubawachs, Fernambuk, Spilanthes, Quebracho, Chinarinde, Ratanhia. 13. Das australisch-neuseeländische Drogenreich mit Eucalyptus, Acaroid, Dammarharz.

Bei der Kultur der Arzneipflanzen hat man in erster Linie die Versorgung der Pharmazie mit solchen Drogen im Auge, welche zwar auch von wildwachsenden Pflanzen abstammen, deren Einsammeln sich aber nicht der darauf verwendeten Mühe und Zeit verlohnt, oder welche die unberührte Natur nicht in hinreichender Menge hergibt. Es wird damit zugleich der Zweck einer Anreicherung der wirksamen Substanzen in der Pflanze verbunden, was sowohl durch Auswahl der besten natürlichen

Bedingungen als auch durch besondere Düngungsarten, durch Kreuzung, Oculierung, Pfropfung u. s. w. erreicht wird. Einen der größten Erfolge haben diese Kulturbestrebungen bei der Chinarinde erzielt. Bald nach der Einführung des Chinins in die Therapie wurde dieses Alkaloid derartig zum Allheilmittel, daß nicht genug des kostbaren Stoffes erzeugt werden konnte, indem die Zufuhr der Chinarinden infolge der in Südamerika betriebenen Ausraubung der Wälder nicht mehr ausreichte. Erst Jahrzehnte später wurde von den Holländern auf Java, von den Engländern in Vorderindien die Kultur der Cinchonen aufgenommen und liefert jetzt Rinden mit einem Chiningehalt von 12% und darüber. Der bei weitem größte Teil der produzierten Chinarinden dient zur Darstellung von Alkaloiden. Dem Zwecke der Isolierung einzelner Pflanzenbestandteile sind auch viele andere Kulturen gewidmet. So besitzt die Firma SCHIMMEL & CO. in Miltitz bei Leipzig ausgedehnte Kulturen von Pflanzen, die zur Herstellung ätherischer Öle dienen. Hierher gehören ferner die Kulturen der duftenden Blütenpflanzen in Grasse in Südfrankreich, die Rosenkulturen in Bulgarien, die Pfefferminzkulturen in England und Japan u. s. w. Zur direkten Verwendung als Arzneidrogen werden viele Kräuter in Thüringen angebaut, in Belgien wird Baldrian, in Turkestan, Spanien und Italien Süßholz, in Kleinasien behufs Opiumgewinnung Mohn gebaut u. s. w. Die Bestrebungen zur Akklimatisation von Arzneipflanzen gewinnen neuerdings mehr und mehr an Interesse; das bedeutendste, diesen Versuchen dienende Institut ist ein von der k. k. österreichischen Regierung unterstützter Versuchsgarten in Korneuburg bei Wien. Von bemerkenswerten Erfolgen sind endlich die Akklimatisationsversuche von Arzneigewächsen in den Kolonien gekrönt worden, bei denen die europäischen botanischen Gärten durch Zucht und Übermittlung von Pflanzen und Stecklingen eine vermittelnde Rolle spielen.

Die Ernte bzw. das Einsammeln der Drogen hat in derjenigen Vegetationsperiode zu erfolgen, in welcher die Pflanzen bzw. die zu erntenden Pflanzenteile den größten Gehalt an wirksamen Bestandteilen besitzen. Manche Kräuter und Blätter sind daher zur Zeit der Blüte der Pflanzen zu sammeln, andere vor der Blüte. Gewisse Blätter besitzen den größten Gehalt an wirksamen Bestandteilen im ersten, andere erst im zweiten Lebensjahre der Pflanze. Manche Wurzeln müssen im Herbst, andere im Winter oder im Frühjahr gegraben werden. Im allgemeinen gilt die Regel, daß die Ernte vor der Entleerung der betreffenden Organe von ihren Reservestoffen zu erfolgen hat, daß man also unterirdische Pflanzenteile nach Abschluß einer Vegetationsperiode oder noch vor Beginn einer neuen sammeln soll, Blätter kurz vor der Blütezeit der Pflanze. Für die Erntezeit der verschiedenen Drogen existieren sog. „Sammelkalender“. Die Ernte soll bei trockenem Wetter und das Trocknen soll in dünner Schicht, möglichst rasch und unter Ausschluß direkten Sonnenlichts vorgenommen werden, damit der Droge ihre wirksamen Bestandteile erhalten bleiben. Es sind auch künstliche Trockenanlagen im Gebrauch, in denen das Material, ähnlich wie in der chemischen Industrie, einem Luftstrom von ca. 40° ausgesetzt wird. Manche Drogen, so beispielsweise Curcuma und Orchideenknollen, müssen vor dem Trocknen gebrünt werden; Wurzelstöcke, Knollen, wie überhaupt kompakte Drogen werden zweckmäßig auf Schnüre gereiht der Luft ausgesetzt, u. zw. vielfach in gespaltenem Zustande. Manche Wurzeln, Rhizome und ähnliche Pflanzenteile, werden vor dem Trocknen geschält (mundiert), um ihnen ein schöneres Aussehen zu geben; doch ist man von diesem Brauche mehr und mehr abgekommen, weil vielfach gerade in der Rinde die wirksamen Substanzen enthalten sind.

Beim Trocknen gehen in den Pflanzen vielfach tiefgreifende Veränderungen vor sich. Manche verlieren dabei an Wirksamkeit und werden deshalb besser in

frischem Zustande verwendet, so besonders in der Homöopathie, welche viele ihrer Präparate aus frischen Pflanzenteilen herstellen läßt. Bei anderen Drogen dagegen findet die Bildung bzw. Anreicherung wirksamer Bestandteile erst beim Trocknen statt, so beim Baldrian und bei der Iriswurzel, bei denen der charakteristische Geruch erst nach dem Trocknen hervortritt. Bei vielen Pflanzen werden durch den Trockenprozeß gewisse scharfe Bestandteile zerstört, welche den Gebrauch in frischem Zustande unmöglich machen würden. Die natürliche Farbe der Pflanzen bleibt beim Trocknen selten in ursprünglicher Frische erhalten; in den meisten Fällen geht sie unter dem Einfluß gewisser natürlicher Fermente mehr oder weniger verloren.

Die Ausbeute der frisch geernteten Drogen an lufttrockener Substanz ist sehr verschieden. Wurzeln und Rhizome geben ungefähr 25–40%, Rinden 40–50%, Blätter 15–30%, ganze Kräuter 20–35%, Blüten 20–25% Ausbeute.

Bei der Aufbewahrung der Drogen hat man zu berücksichtigen, daß die Drogen einerseits unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und direktem Tageslicht mit der Zeit ihrer wirksamen Bestandteile verlustig gehen, andererseits unter hermetischem Luftabschluß, falls sie nicht absolut lufttrocken sind, meist unter dem Einfluß fermentativer Prozesse „dumpfig“ werden. Man wird daher im allgemeinen gut tun, die große Menge der Vegetabilien in Fässern, Kästen und Büchsen aus Holz aufzubewahren, in denen ein gewisser, nicht übermäßiger Luftaustausch stattfinden kann. Gewisse andere Drogen werden dagegen zweckmäßiger in Blech- oder Glasgefäßen aufbewahrt, in denen sie von der Außenluft völlig abgeschlossen sind. Gegen Feuchtigkeit besonders empfindliche Drogen, wie Mutterkorn, Digitalisblätter u. a., bewahrt man zweckmäßig über Kalk in sog. Kalkkisten auf. In den meisten Drogen tritt übrigens mit der Zeit eine Selbstzersetzung der wirksamen Bestandteile ein, weshalb die Vorschrift gerechtfertigt erscheint, wonach besonders empfindliche Drogen nicht länger als eine gewisse Zeit aufbewahrt und dann durch frische ersetzt werden sollen.

Die Prüfung der Drogen geschieht nach den Angaben der Pharmakopöen auf Identität und, wo dies möglich ist, auch auf den Gehalt an wirksamen Bestandteilen. Zur Identitätsprüfung werden alle morphologischen und anatomischen Merkmale herangezogen, ebenso auch Geruch, Geschmack und Farbe, bei Harzen, Balsamen, Ölen auch die physikalischen Konstanten, wie *spez. Gew.*, *Schmelzp.*, *Kp.*, optische Drehung u. s. w. Auch der Aschengehalt bildet ein wichtiges Charakteristicum. Bei Drogenpulvern, welche seitens der Großdrogenapparatur in sehr feinem Zustande hergestellt werden, ist auch die mikroskopische Untersuchung von größter Wichtigkeit.

In Anbetracht des Umstandes, daß gerade sehr wichtige Drogen, so beispielsweise Digitalis, sehr empfindlich sind und je nach ihrer geographischen Herkunft, Zeit und Art der Ernte, des Trocknens und der Aufbewahrung in ihrer Wirksamkeit schwanken, hat man neuerdings auch die Physiologie zur Prüfung solcher Drogen herangezogen und bringt beispielsweise auf physiologischem Wege auf einen bestimmten Wirkungswert eingestellte Digitalisblätter in Verkehr.

Der Drogenhandel war bis vor verhältnismäßig kurzer Zeit an uralte Wege gebunden, die indessen in der Neuzeit infolge der Vervollkommenung der Verkehrsmittel vielfach eine Veränderung erfahren haben. Die Stelle der Träger- und Kamelkarawanen nehmen jetzt vielfach Eisenbahnen ein; auch die Schiffswege haben sich verändert und haben mit der Eröffnung des Panamakanals eine weitere Verschiebung erfahren.

Die Herkunft der Ware wird vielfach mit dem Namen des Ausfuhrhafens bezeichnet. So spricht man von Bombay-Macis, von Smyrna-Opium, von Honduras-Sarsaparilla u. s. w.

Die großen Zufuhren nach Europa werden in den Docks bzw. Speichern von London, Hamburg, Rotterdam, Antwerpen, Genua, Marseille, Lissabon, Triest und anderen Hafenstädten aufgespeichert, sortiert, mitunter auch gereinigt und entweder durch Kommissionäre oder freihändig an die Importfirmen verkauft oder verauktioniert, welche die Ware dann an die inländischen Drogengroßhandlungen

weitergeben. Man unterscheidet im Großhandel Zeit- und Kassageschäfte. Bei den Zeitgeschäften wird die Ware in der Regel nach Ablauf von 3 Monaten bezahlt, bei den Kassageschäften innerhalb 8 bis 14 Tagen. Der Ort der Erfüllung ist in Deutschland der Wohnsitz des Verkäufers. Zu erwähnen sind hier auch die Käufe mit Baisseklausel, durch welche sich der Käufer bei Abschluß größerer Warenmengen gegen Preisrückgang zu schützen sucht. Der Verkaufspreis wird entweder für Netto- oder für Brutto- (Brutto = Netto) Gewicht der Ware festgesetzt. Bei den Einfuhrartikeln wird der Wert der Verpackung dem Preise des Artikels zugeschlagen, und außerdem ist noch eine wirkliche oder Prozenttara gebräuchlich. In beiden Fällen ist die wirkliche Tara vielfach weit größer als angegeben, wodurch der Wert der Ware erheblich beeinflußt wird; doch läßt sich gegen diese handelsüblichen Gepflogenheiten rechtlich nichts einwenden.

Die Art der Verpackung ist dabei natürlich von Wichtigkeit. So werden beispielsweise Cocablätter von Bolivien und Huanoco stets in Ballen zu je 2 Ballots à 20 kg Inhalt versendet; Cusco-Cocablätter kommen in Ballen von 6 Ballots à 11 kg in den Handel. Canadischer, Copaiva- und Tolubalsam sind gewöhnlich in Kisten mit je 2 Blechkanistern à 18 kg verpackt, Tolubalsam auch in Kisten von 10 Dosen zu je 5 kg, Perubalsam auch in Kisten von 2 Kanistern à 25 kg. Die vielen harten Harze kommen je nach ihrer Zerbrechlichkeit in Kisten- oder Sackpackung in den Handel, wobei fast bei jeder Provenienz ganz abweichende Tarabestimmungen obwalten. Charakteristische Packungen sind ferner die folgenden: Cassia fistula, Körbe von 80 kg Inhalt, deren Höhe, ca. 2 m, deren Durchmesser, ca. 60–80 cm, den langen Röhren angepaßt ist. Pomeranzenschalen, eiförmige Matten mit netto 138 kg Inhalt. – Chinarinden: Die verschiedenen Provenienzen sind größtenteils in Ballen von 55 kg gepackt, nur echte Calisaya in Lederserronen von 30 kg. Kultivierte Calisaya- und Saccarubrinde, die vorzugsweise in langen Röhren gehandelt werden, packt man in Kisten von 30, 50 und 100 kg. Eine schon von großer Ferne erkennbare Umhüllung zeigt die Sarsaparillawurzel von Honduras. Sie besteht aus ungegerbten Rinderhäuten, deren Behaarung nach außen gekehrt ist. Rhabarber kommt von China in mit Blech ausgelegten Kisten, die außen mit einfarbigem, auch bunt bezeichnetem Papier beklebt sind, in den Handel. Besondere Merkmale weisen die Packungen vieler atherischer und fetter Öle auf. Von Amerika kommt Pfefferminzol, Marke Hotchkiss, in Kisten zu je 18 Flaschen à ca. 600 g, Marke Todd in Kisten zu je 3 Kanistern à 20 Pfund (englisch) in den Handel. Japan verpackt sowohl das flüssige wie das kristallisierte Öl in Kisten zu je 12 Kannen à 5 Pfund (englisch). Von Ostindien kommt Geraniumöl in Blechtrommeln von verschiedener Größe, auch in Kisten zu 2 Kanistern à 18 kg. In dieser Art Packung kommt auch Eucalyptusöl aus Australien. Es entspricht dies immer dem englischen Gewicht von 40 Pfund, welches man auch noch bei fast allen von Asien kommenden Ölen, mit Ausnahme der wertvolleren, vertreten findet. Rußland sendet nur Anisöl in Kisten von 6 Kanistern à 1 Pud = ca. 16 kg. Die Essenzen Siziliens kommen in sorgfältig gearbeiteten Kupferramieren von 12½, 25 und 50 kg Inhalt, welche, obwohl ziemlich wertvoll, stets inklusive gehandelt werden. Eine sehr charakteristische Packung zeigt das bulgarische Rosenöl. Sie besteht aus runden, flachen, nahtlosen Weißmetallflaschen zu je ½ bzw. 1 kg Inhalt, welche in eine starke, weiße Filzumhüllung eingenäht sind, deren Nähte durch grüne Siegel verschlossen sind. Die von China kommenden Moschusbeutel werden sämtlich in einem Catt (= ca. 300 g) verpackt. Dieses besteht aus einer mit Bleifolie ausgelegten Kiste, welche von einem gut geflochtenen Bastkorb umschlossen ist, der als Sicherung ein eigenartiges Vorlegeschloß trägt. Ein anderer tierischer Stoff, das Zibet, eine salbenartige Masse, wird in Kuhhörnern von 500–800 g Inhalt versendet. Campher kommt in kreisrunden, schüsselförmigen „Brotten“ in den Handel.

Der Bezug der Waren im Einfuhrhandel geschieht entweder kost- und frachtfrei (c. & f. oder „cof“) oder kost-, versicherungs- und frachtfrei („cif“) ab transatlantischem Haupthafen oder einheimischem Ankunfthafen. Während sich früher der deutsche Einfuhrhandel den Forderungen anderer Länder anpassen mußte, ist jetzt bei seiner zunehmenden Erstarkung das Umgekehrte der Fall. Die große Bedeutung Hamburgs als Einfuhrhafen, die vielfachen direkten Verbindungen von dort nach allen Weltteilen, sind für andere Völker allmählich bestimmend geworden, diesen Platz als Lieferungshafen für die Einfuhr ihrer Erzeugnisse in die Reihe der ersten Handelsplätze aufzunehmen. Bei Bezügen aus einem beliebigen Platze hat man wohl zu unterscheiden, ob der Kauf „ab“ oder „frei ab“ geschehen ist. Im ersteren Fall trägt der Käufer, im letzteren der Verkäufer die Kosten der Abnahme bzw. der Anlieferung bis zur Bahn oder dem Schiff.

Systematik. Eine einfache Art der Einteilung der Drogen ist die nach den Namen der Stammpflanzen, wie diese im Alphabet aufeinanderfolgen. Manche Schriftsteller teilen die Drogen dagegen nach einem der natürlichen Pflanzensysteme ein, von denen das ENGLERSche augenblicklich im Vordergrund des Interesses steht. Andere Autoren legen ihrer Einteilung die medizinischen Eigenschaften der Drogen zugrunde, andere die chemischen. Die schwer durchführbare Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten liegt beispielsweise dem neuen großen Handbuche der Pharmakognosie von A. TSCHIRCH zugrunde, wo die Gruppen der Alkaloiddrogen, Glucosid-drogen, Bitterstoffdrogen, Riechstoffdrogen, Farbstoffdrogen, Kohlenhydratdrogen, Süßstoffdrogen, Tannindrogen, Fett-drogen und Harzdrogen gebildet werden.

Die der folgenden Aufstellung der Drogen zugrunde liegende Einteilung lehnt sich eng an die meist gebräuchliche nach großen morphologischen Klassen an, innerhalb deren die einzelnen Artikel alphabetisch geordnet sind, u. zw. nach ihren

deutschen Namen, denen die im internationalen Verkehr gebräuchlichen lateinischen Bezeichnungen beigegeben sind. Es entspricht dies zum Teil auch der von vielen Pharmakopöen benutzten Einteilung.

In Anbetracht der Reichhaltigkeit des Stoffes können die einzelnen Drogen nur kurz abgehandelt werden, u. zw. hinsichtlich ihrer Abstammung und Heimat, morphologischen bzw. anatomischen Eigenschaften, chemischen Bestandteile und der Art ihrer Verwendung. Da in manchen Ländern bzw. Gegenden gewisse Drogen eine große Rolle spielen, welche anderswo nicht verwendet werden, und umgekehrt, ist damit zu rechnen, daß manche Droge vermißt, manche andere für überflüssig gehalten wird. Dies ist eben in der Natur des Gegenstandes begründet; jedenfalls ist bei der Auswahl nach reiflicher Überlegung verfahren worden. In den Beschreibungen wurden, wo es möglich war, die Angaben der neuesten Pharmakopöen benutzt. Hinsichtlich der Bestandteile der Drogen leistete MERCK'S Index gute Dienste.

A. Drogen aus dem Pflanzenreiche.

1. Wurzeln (Radices), Wurzelstöcke (Rhizomata) und Knollen (Tubera).

a) Wurzeln.

Alantwurzel, Radix Helenii, von Inula Helenium L., einer südeuropäischen, in Thüringen kultivierten Composite. Die Droge besteht aus den gespaltenen, hornartigen, zähen, oft geschälten Wurzelstöcken und Wurzeln mit dünner Korkschicht, braunem Cambium und wenig charakteristischem Holzkörper. In diesem wie im Rindenteil große Sekretbehälter. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Alantcampher, Alantsäure, Inulin, Schleim. — Anwendung: Als Expectorans und Diureticum.

Alkannawurzel, Radix Alcanthae, von Anchusa tinctoria L., einer in den Mittelmeerländern, auch in Ungarn heimischen Asperifoliacee. Lange, zylindrische, etwas gedrehte, ca. 0,5 cm dicke Wurzel, von weicher, leicht abblättrender Rinde umgeben, die von dunkelviolettroter Farbe ist und beim Kauen den Speichel rot färbt. Das Holz ist weißlich, oft gespalten. Die Droge ist umso wertvoller, je weniger Holzteile sie aufweist. — Bestandteile: Ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol und fetten Ölen löslicher, violettroter Farbstoff, das Alkannin. — Anwendung: Das Alkannin dient wie die Rinde selbst zum Färben von Fetten, fetten Ölen, alkoholischen Flüssigkeiten u. s. w., sowie zur Herstellung von Alkannapapier, das durch Säuren rot, durch Alkalien blau wird.

Baldrianwurzel, Radix Valerianae, von Valeriana officinalis L., einer europäischen, in Thüringen und Belgien kultivierten Valerianacee. Der bis 5 cm lange, bis 3 cm dicke, meist halbierte Wurzelstock zeigt oben hohle Stengelreste, unten 2–3 mm dicke, längsstreifige, brüchige, graubraune bis lichtgelbe Wurzeln. Geruch stark, eigenartig. Geschmack süßlich, würzig, etwas bitter, eigenartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Baldriansäure, ein Alkaloid Valerianin, Harz u. s. w. — Anwendung: Als beruhigendes, krampfstillendes und wurmtreibendes Mittel.

Bibernelle, Radix Pimpinellae, von Pimpinella saxifraga L. und Pimpinella magna L., europäischen, auch kultivierten Umbelliferen. Der derbe, mehrköpfige, gelblichgraue, fein geringelte und grobwarzige, häufig Stengelreste tragende Wurzelstock geht in die bis 20 cm lange, bis 15 mm dicke, längsrundliche Hauptwurzel über. In der Rinde zahlreiche Sekretgänge. Geruch würzig, Geschmack scharf. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als Expectorans.

Blutwurzel, *Radix Sanguinariae*, von *Sanguinaria canadensis* L., einer nordamerikanischen Papaveracee. Fingerdickes, kurz brechendes, im Bruch wachsartig aussehendes, rot punktiertes oder rotbraun aussehendes Rhizom. — Bestandteile: Die Alkaloide Sanguinarin (Chelerythrin), Porphyrexin, Protopin, Homochelidonin, Puccin, ferner Sanguinarinsäure und rotes Harz. — Anwendung: Als Brech- und Purgiermittel, auch als Menstruationsmittel.

Brechwurzel, *Radix Ipecacuanhae*, von *Uragoga ipecacuanha* Baillon, einer brasilianischen Rubiacee. Hin- und hergebogene, an den Enden verjüngte, gewöhnlich unverzweigte, bis 20 cm lange, durch Rindenwülste geringelte, fein längsgefurchte, graubraune Wurzel mit innen weißlicher bis hellgraubrauner Rinde, die ebenso dick oder dicker ist, als der hellgelbe, harte, zähe, marklose Holzkörper. Sie löst sich leicht vom Holzkörper ab und bricht glatt. Geschmack unangenehm, eigenartig bitter. — Bestandteile: Die 3 Alkaloide Emetin, Cephaelin, Psychotrin und Ipecacuanhasäure. — Anwendung: Als Brechmittel und Expectorans

Cichorienwurzel, *Radix Cichorii*, von *Cichorium Intybus* L., einer europäischen Composite, spindelförmige, früher medizinisch, jetzt nur noch zur Herstellung des den Namen „Cichorie“ führenden Kaffeesurrogats verwendete Wurzel, die zu diesem Zwecke besonders in der Gegend von Magdeburg kultiviert wird. Die in frischem Zustande milchende Wurzel ist fleischig, getrocknet stark geschrumpft, außen braun; im Querschnitt zeigt sie als charakteristische Merkmale ein eckiges Mark, einen citronengelben Holzkörper, weiße Rinde und braunen Kork, in Rinde und Bast viele Milchsaftschläuche. Die getrockneten Quersegmente oder Streifen der Wurzel kommen als sog. „Cichorienbrocken“ in den Handel. Zum Zwecke der Bereitung des Kaffeesurrogats werden diese Brocken mit etwas Fett versehen, geröstet und gemahlen. — Bestandteile: 100 T. Cichorien enthalten nach KORNAUTH (durch KÖNIG, Nahrungsmittel) Wasser 7,16; in der Trockensubstanz: Rohfett 2,75, Zucker 11,79, Rohfaser 30,12, Wasserlösliches 63,81, Asche, in Wasser löslich 4,28, unlöslich 1,60%; in der Reinasche: Kali 36,90, Natron 10,07, Phosphorsäure 9,91, Schwefelsäure 10,97, Chlor 5,18, Kieselsäure 4,17%.

Colombowurzel, *Radix Colombo*, von *Jateorrhiza palmata* Miers, einer ostindischen und ostafrikanischen Menispermacee. Die Droge besteht aus ca. 1 cm dicken Scheiben der Wurzeln, nicht des Wurzelstocks, von ca. 4–8 cm Durchmesser, mit grünlichem oder braunem, außen runzligem Periderm, ca. 5 mm breiter, citronengelber Rinde, schmalem, braunem Cambium und blassem Holzkörper. Mark fehlt. — Bestandteile: Ein Bitterstoff namens Colombin; Colombosäure, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Dysenterie und als Tonicum.

Engelwurzel, *Radix Angelicae*, von *Archangelica officinalis* L., einer in Deutschland heimischen, auch kultivierten Umbellifere. Bis 5 cm dicker, noch Blattreste besitzender, schwammiger, nach unten verästelter, runzlicher, innen breite Markstrahlen und viele Ölbehälter aufweisender Wurzelstock. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Angelicasäure, Baldriansäure, Äpfelsäure. — Anwendung: Als aromatisches Stomachicum.

Enzianwurzel, *Radix Gentianae*, von *Gentiana lutea* L., *G. pannonica* und anderen G.-Arten mittel- und südeuropäischer Gentianeen. Bräunliche bis gelbbraune, bis 4 cm dicke, bis 60 cm lange, aromatisch riechende Wurzeln und Wurzelstöcke. Wurzelstock bisweilen durch Blatt- und Stengelreste beschopft, geringelt; Wurzeln längsrunzlig, Rinde bisweilen der Länge nach gespalten, glatt, leicht brechend, im Bruche gelblich bis gelbbraun. Der Querschnitt zeigt eine 2–3 mm dicke Rinde und einen hauptsächlich aus Parenchym bestehenden Holzkörper mit ölartigen Tropfen

— Bestandteile: Ein Glykosid Gentiopikrin sowie ein Xanthonderivat, das Gentianin (Gentianasäure). — Anwendung: Als Stomachicum, laxatives Tonicum, Fiebermittel und zur Likörfabrikation.

Gelsemium, Radix Gelsemii, von Gelsemium sempervirens Ait., einer im südlichen Nordamerika heimischen und dort angebauten Loganiacee. Bis 2 cm dicke Wurzelstöcke und Wurzeln, längsrunzlig, braun, mit dünner Rinde und gelblichem Holzkörper. Mark fehlt in den Wurzeln. — Bestandteile: Die beiden giftigen Alkaloide: krystallisiertes und amorphes Gelsemin; Gelseminsäure, Harz. — Anwendung: Gegen Neuralgien.

Ginsengwurzel, Radix Ginseng, von Panax quinquefolium, einer in Nordamerika, China und Japan kultivierten Araliacee. Bis 20 cm lange, rübenförmige, oft gabelige, weißliche bis rötliche, hornartig durchschimmernde Wurzel. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz und die nicht näher charakterisierten Stoffe Panacin und Panaquilon. — Anwendung: Als Stimulans und Aphrodisiacum.

Grieswurzel, Radix Pereira, Pereira brava, von Chondodendron tomentosum R. et P., einer brasilianischen und peruanischen Menispermacee. — Bestandteile: Bebeerin, Buxin, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum und Fiebermittel.

Haselwurzel, Radix Asari, von Asarum europaeum L., einer europäischen Aristolochiacee. Fadenförmiger, verästelter, an der Unterseite bewurzelter Wurzelstock. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Asaron, Asarumcampher. — Anwendung: Als Brechmittel.

Hauhechelwurzel, Radix Ononidis, von Ononis spinosa L., einer europäischen Papilionacee. Wurzelstock, der in eine 1–2 cm dicke, wenig verzweigte, braune, holzige, zähe, gedrehte, verbogene, oft der Länge nach geklüftete, faserig brechende, auf dem Querschnitt durch Ammoniak gelb werdende Hauptwurzel übergeht. Geschmack süßlich, kratzend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, ein Glykosid Ononin, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum.

Ivarancusawurzel, Radix Ivarancusae, Vetiverwurzel, von Andropogon Ivarancusa Rxb., einer ostindischen Graminee. Dünne, bräunliche Wurzeln mit großen Hohlräumen und Sekretzellen in der Rinde. Geruch angenehm aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Bitterstoff. — Anwendung: Zur Herstellung des aromatischen Vetiveröls, als schweißtreibendes Mittel.

Kawawurzel, Radix Kava-Kava, von Macropiper methysticum Miq., einer Piperacee der Südseeinseln. Große, verzweigte, mit Stengelresten versehene Wurzelstöcke mit dünnen Wurzeln. Grau, längsgestreift, im Bruch gelblichgrau und langfaserig, geruchlos, von süßlichem, etwas brennend gewürzigem Geschmack. Im Querschnitt charakteristische Harzzellen. — Bestandteile: Indifferentes Methysticin und Yanganin, Zucker, α - und β -Harz. — Anwendung: Als Anaestheticum der Harnwege, auch gegen Gonorrhöe.

Klettenwurzel, Radix Bardanae, von Lappa officinalis L., einer europäischen Composite. $\frac{1}{2}$ –1 cm dicke, außen schwarzbraune, längsrunzlige, innen weiße, harte, geruchlose Wurzeln, die oft noch einen Stengelrest tragen. — Bestandteile: Inulin (?), ätherisches Öl, Bitterstoff. — Anwendung: Als Diureticum und zu kosmetischen Präparaten.

Knoblauchwurzel, Radix Allii sativi, von Allium sativum L., einer in Mitteleuropa heimischen Liliacee. Allium Schoenoprasum L. liefert Schnittlauch, Allium Cepa L. ist die Küchenzwiebel, Allium ascalonicum L. die Schalotte, Allium Porrum L. der Porree.

Krappwurzel, *Färberröte*, *Radix Rubiae tinctorum*, von *Rubia tinctorum* L., einer im Orient und im südlichen Europa heimischen Rubiacee. Bis 30 mm lange, ca. 12 mm dicke, gekrümmte, längsrnzlige, rotbraune Stücke mit leicht abblätterndem Periderm und sehr porösem Holzkörper. Der rote Zellsaft geht beim Trocknen in die Membranen über. — Bestandteile: Farbstoff (Rubiadinglykosid), Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, Erythrozym. — Anwendung: Als Farbstoff, auch als Diureticum und Tonicum (vgl. auch unter Farbstoffe, pflanzliche).

Liebstöckelwurzel, *Radix Levistici*, von *Levisticum officinale* Koch, einer europäischen, in Thüringen kultivierten Umbellifere. Kurzer, hellgraubrauner, geringelter, bis 4 cm dicker Wurzelstock, oft mit Blattresten, in der Droge meist gespalten. Wurzeln längsrnzlig, oben geringelt. Rinde weißlich, dicker als das Holz, lückig, mit Sekretgängen. Geruch würzig, Geschmack scharf, süßlich, würzig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Angelicasäure. — Anwendung: Als Diureticum.

Löwenzahn, *Radix Taraxaci cum herba*, von *Taraxacum officinale* L., einer europäischen Composite. Ganze Pflanze mit Wurzel. Diese spindelförmig, graubraun, längsrnzlig. Wurzelstock kurz, geringelt, Holzkörper gelb, porös, Bruch eben, Rinde mit Milchschaftschläuchen. Blätter einfach, lanzettlich, grob schrotsägeförmig, mit dreieckigem Endlappen. Blütenstandknospen auf langen hohlen Stielen. — Bestandteile: Ein Bitterstoff Taraxacin, Inulin, Zucker. — Anwendung: Als mildes Laxans und Tonicum, besonders bei Leberleiden.

Maiglöckchenwurzel, *Radix Convallariae*, von *Convallaria majalis* L., einer europäischen Liliacee. Kriechendes Rhizom mit Wurzeln. — Bestandteile: Die Glykoside Convallamarin und Convallarin sowie Bitterstoff. — Anwendung: Als Herzmittel und Tonicum.

Nelkenwurzel, *Radix Caryophyllatae*, von *Geum urbanum*, einer europäischen Rosacee. Fingerlanger, stark bewurzelter, mit Stengelresten und Schuppen besetzter harter, breite Markstrahlen und sternförmiges Mark aufweisender, scharf schmeckender, geruchloser Wurzelstock. — Bestandteile: Gerbstoff, Bitterstoff, nelkenartig riechendes Öl. — Anwendung: Als Tonicum und Adstringens.

Grüne Nieswurzel, *Radix Hellebori*, von *Helleborus viridis* L., einer mittel- und südeuropäischen Ranunculacee. Die Droge besteht aus den noch Blätter tragenden, schwarzbraunen, ästigen, stark bewurzelten Wurzelstöcken, deren Rinde doppelt so breit ist wie der Holzkörper. Wurzel mit deutlicher Endodermis, welche das diarche bis tetrarche Gefäßbündel umschließt. Geschmack scharf und bitter. — Bestandteile: Die Glykoside Helleborin und Helleborein, ätherisches Öl. — Anwendung: Als Herztonicum, Purgans und Menstruationsmittel.

Podophyllwurzel, *Radix Podophylli*, von *Podophyllum Emodi* Walch., einer im Himalaya und in Kaschmir heimischen Berberidee. Bis 1 m langer, knotiger, bewurzelter, in kleinen Stücken in den Handel kommender, bräunlicher Wurzelstock mit sprödem, glattem Bruch. — Bestandteile: Podophyllotoxin, Pikropodophyllin und Säuren. — Anwendung: Zur Darstellung des obige Bestandteile enthaltenden Podophyllins und als drastisches Abführmittel.

Ratanhiawurzel, *Radix Ratanhiae*, von *Krameria triandra* Ruiz et Pavon, einer peruanischen und bolivianischen Krameriacee. Holzige, bis 3 cm dicke, runde, harte Wurzel mit brauner, runzlicher, oft schuppiger, rissiger Rinde und rötlichbraunem bis gelblichem Holze. — Bestandteile: Ratanhiagerbsäure. — Anwendung: Als Adstringens bei Diarrhöe und Blutungen, auch zu Mundwässern.

Rhabarber, *Radix Rhei*, von *Rheum palmatum* L. und *R. officinale* Baillon, einer in China und Tibet heimischen Polygonacee. Kleinere, ungeteilte, zylindrische

bis spindelförmige Stücke oder spindelförmige, rote, harte, schwere Spaltstücke mit körnigem, bröckelndem, rötlichem Bruch, im Querbruch marmoriert, am Rande radial gestreift, in der Mitte oft sternförmig gezeichnet. Geruch eigenartig. Geschmack aromatisch, beim Kauen knirschend. — Bestandteile: Emodin, Chrysophansäure, Rhein, Rhabarberin, Gerbstoffe u. s. w. — Anwendung: Als tonisierendes Magen- und Abführmittel, auch als Farbstoff.

Rhapontikwurzel, Radix Rhapontici, von Rheum rhaponticum L., einer kleinasiatischen und sibirischen Polygonacee, eine ähnlich wie Rhabarber (s. d.) gebaute Wurzel. — Bestandteile: Rhabarberin, Rhapontin, Chrysophansäure, Rhabarberon, Gerbsäuren. Anwendung: Als Ersatz des Rhabarbers in der Veterinärmedizin.

Sarsaparillawurzel, Radix Sarsaparillae, von einer mittelamerikanischen Smilaxart (Smilacaceae). Meterlange, 3—5 mm dicke, bräunliche bis rötlichgelbe, beim Zerbrechen stäubende Wurzel mit ca. 1 mm dicker Rinde und gelblichem, ein weißes Mark umschließenden Zentralzylinder. Geschmack schleimig, kratzend. — Bestandteile: Saponin (Smilacin), Parillin, Sarsasaponin, Harz. — Anwendung: Als Diureticum, ferner bei Skrofulose und Syphilis.

Schlangenwurzel, Radix Actaeae (Cimicifugae) racemosae (Schwindsuchts- wurzel, Klapperschlangenzurzel, Black snake root, Bugbane), von Actaea racemosa L., einer in Nordamerika heimischen Ranunculacee. Wagerechte, braune, etwas geringelte Wurzelstöcke und Äste, innen weiß, mit gekreuzten Gefäßbündeln im mittleren Holzgewebe und deutlicher Kernscheide im Rhizom. Geschmack scharf und bitter; Geruch eigenartig, stark. — Bestandteile: Ein harzartiger Stoff Cimicifugin (Macrotin), ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Wie Cimicifugin bei Rheumatismus, Neuralgie, Epilepsie, Wassersucht, Amenorrhöe.

Schlangenzurzel, virginische, Radix Serpentariae von Aristolochia Serpentaria L., einer nordamerikanischen Aristolochiacee. Rhizom oben mit Stengelresten, unten mit zahlreichen Wurzeln, mit brennroter, rissiger Rinde. Geruch baldrianartig, Geschmack scharf und gewürzig. — Bestandteile: Aristolochin, ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Diureticum und Tonicum.

Schwarzwurzel, Radix Scorzonerae, von Scorzonera hispanica L., einer in Europa heimischen, als Gemüse angebauten Composite. Die Droge besteht aus dunkelbraunen, innen weißen, fingerdicken Stücken. — Bestandteile: Schleim, Stärke. — Anwendung: Als mildes Laxans und als Fiebermittel.

Seifenwurzel, weiße, Radix Saponariae alba, von Gypsophila Struthium L., einer im Mittelmeergebiet angebauten Caryophyllacee. 10—20 cm lange, 1—4 cm dicke Stücke oder 1 cm dicke, gelbliche bis bräunliche Scheiben. Radix Saponariae rubra, rote Seifenwurzel, von Saponaria officinalis L., einer europäischen Caryophyllacee. 0,4—1 cm dicke, längsgestreifte, knotige, außen braune, innen im Rindentheil weiße, im Holzteil gelbliche Wurzelstücke. — Bestandteile: Saponin. — Anwendung: Als Waschmittel, Diureticum und Expectorans.

Senegawurzel, Radix Senegae, von Polygala Senega L., einer nordamerikanischen Polygalacee. Kurzer Wurzelstock, oben mit Stengelresten, unten mit der bis 20 cm langen, bis 8 mm dicken, graugelben, nicht oder wenig verzweigten Hauptwurzel. Wurzel und Äste gedreht, auf der Innenseite der Krümmung gekielt, auf der Außenseite mit Querwülsten. Bruch des Holzes uneben, der der Rinde hornartig. Geruch schwach, eigenartig. Geschmack kratzend. — Bestandteile: Senegin und Polygalasäure, beides Saponine. — Anwendung: Als Expectorans und Diureticum.

Scammoniawurzel, Radix Scammoniae, von Convolvulus Scammonia L., einer kleinasiatischen Convolvulacee. Bräunlichgraue, 5—7 cm dicke, holzige Stücke

mit rissiger Rinde und faserigem Holzzylinder. Geruch schwach, Geschmack jalapinartig. — Bestandteile: Ein Glykosid, Jalapin, Harz. — Anwendung: Als drastisches Abführmittel.

Süßholzwurzel, *Radix Liquiritiae*, von *Glycyrrhiza glabra* L., einer in Rußland kultivierten Papilionacee. Die Droge besteht aus den geschälten Wurzeln und Ausläufern. Wurzel meist unverzweigt, bis über 1 m lang, bis 4 cm dick, spindelförmig, oben oft keulig. Ausläufer walzenförmig. Beide hellgelb, zähe, faserig. Der Querschnitt zeigt eine hellgelbe, bis 4 mm dicke Rinde und gelbes Holz. Geschmack süß. — Bestandteile: Glycyrrhizin, Harz, Asparagin, Zucker. — Anwendung: Zur Darstellung von Glycyrrhizin und pharmazeutischen Präparaten.

Zaunrübe, *Radix Bryoniae*, von *Bryonia alba* L. und *B. dioica* Jacq., einer europäischen Cucurbitacee. Die Droge bildet in Scheiben geschnittene, geschrumpfte, schwammige Stücke. — Bestandteile: das Glykosid Bryonin und ein Harz, Bryoresin. — Anwendung: Als drastisches Brech- und Purgiermittel.

b) Wurzelstöcke.

Chinawurzel (Pockenwurzel), *Rhizoma Chinae*, von *Smilax China* L., einer chinesischen Smilacacee. Unregelmäßige, braune Knollen, meist von der Rinde befreit. — Bestandteile: Ein krystallisierbarer Stoff, Smilacin und Harz. — Anwendung: Als Diureticum, Antisyphiliticum und Aphrodisiacum.

Curcumawurzel, *Rhizoma Curcumae*, von *Curcuma longa*, einer chinesischen und ostindischen Zingiberacee. Die in Wasser gekochten und dann getrockneten, hornartigen, gelben, fingerförmigen Rhizomstücke (*Curcuma longa*) bzw. runden Knollen (*C. rotunda*), oft halbiert oder in Querscheiben, außen grau, innen gelbrot. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Stärke und Farbstoff (Curcumin). — Anwendung: Als Färbemittel und Gewürz (vgl. auch III, 593 und Farbstoffe, pflanzliche).

Farnkrautwurzel, *Rhizoma Filicis*, von *Aspidium filix mas* L., einer europäischen Polypodiacee. Ca. 10–30 cm langer, 1–2 cm dicker, brauner Wurzelstock mit den Blattbasen und Spreuschuppen. Der vielkantige, grünliche, poröse Querschnitt zeigt 8–10 Leitbündel. Geruch schwach, Geschmack süßlich und kratzend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Filixsäure. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Galgantwurzel, *Rhizoma Galangae*, von *Alpinia officinarum* Hance, einer chinesischen Scitaminee. 5–6 cm lange, rotbraune, 1–2 cm dicke, bisweilen verzweigte, mit Narben und Resten von Stengeln und Wurzeln besetzte, im Bruch faserige und hellrotbraune Stücke. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Campherid. — Anwendung: Als Gewürz und zur Likörfabrikation.

Hydrastiswurzel, *Rhizoma Hydrastis canadensis*, von *Hydrastis canadensis* L., einer nordamerikanischen Ranunculacee. Dunkelbraunes, innen grünlichgelbes oder graugelbes Rhizom, 5–8 mm dick, bis 6 cm lang, gebogen, bisweilen verzweigt, bisweilen knollig verdickt, geringelt, längsrundlich, hart, mit Stengelresten und ca. 1 mm dicken Wurzeln besetzt. — Bestandteile: Ca. 2,5 % Hydrastin, ferner Berberin und Canadin. — Anwendung: Bei Gebärmutterblutungen.

Ingwerwurzel, *Rhizoma Zingiberis*, von *Zingiber officinale* Rosc., einer südasiatischen, westindischen und afrikanischen Zingiberacee. In einer Ebene verzweigter, seitlich zusammengedrückter, bis 10 cm langer, etwa 2 cm breiter, durch entfernt stehende, leistenförmige Narben von Niederblättern geringelter, außen grauer, an den flachen Seiten abgeschabter, glatter und etwas dunklerer, im Bruch weißlicher oder hellgrauer, splittiger Wurzelstock mit sehr schmaler Rinde und großem Zentral-

zylinder mit Sekretzellen mit gelbem Inhalt. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Zingiberol. — Anwendung: Als Magen- und Verdauungsmittel, als Gewürz und in der Likör- und Getränkeindustrie.

Kalmuswurzel, Rhizoma Calami, von Acorus Calamus L., einer europäischen Acoroidee. Der geschälte, längsgespaltene Wurzelstock ist bis 20 cm lang, bis 1,5 cm dick, leicht, gelblichweiß, mit Wurzelnarben versehen. Bruch kurz und körnig, porös. Im Parenchym Sekretzellen mit lichtbrechendem Inhalt. Geruch aromatisch, Geschmack scharf, eigenartig, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Calamin (Methylamin), ein indifferenten Bitterstoff Acorin. — Anwendung: Als Magenmittel und zu Bädern.

Nieswurzel, weiße, Rhizoma Veratri, von Veratrum album L., einer europäischen Liliacee. Umgekehrt kegelförmiger oder fast walzenförmiger, einfacher oder mehrköpfiger, bis 8 cm langer und 2–3 cm dicker, außen graubrauner bis schwarzbrauner, innen weißlicher, durch Blattreste beschopfter, ringsum mit gelblichen oder gelblichbraunen, grob querrunzligen Wurzeln besetzter Wurzelkopf, dessen Schnittfläche beim Befeuchten mit Schwefelsäure zuerst orange gelb, dann ziegelrot wird. Geschmack bitter und scharf. Geruch des Pulvers niesenerregend. — Bestandteile: Die Alkaloide Jervin, Pseudojervin, Protoveratrin, Protoveratridin, Veratralbin, Veratroidin, sowie Jervasäure. — Anwendung: Als Abführmittel, Brechmittel, gegen Nephritis sowie in der Veterinärmedizin, auch gegen Ungeziefer.

Queckenwurzel, Rhizoma Caricis, von Carex arenaria L., einer europäischen Cyperacee. 1–3 m langes, 3 mm dickes, reich verzweigtes, blaßgraubraunes, an den Knoten bewurzelter Rhizom. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Diureticum und mildes Laxans.

Tormentillwurzel, Rhizoma Tormentillae, auch Blutwurzel, Heildeckwurzel, Rotheilwurzel, Ruhrwurzel, von Potentilla Tormentilla L., einer europäischen Rosacee. Bis 8 cm lange, bis 3 cm dicke, narbige, runzlige, harte, schwere, rotbraune, im Querschnitt rötliche Stücke mit weichem Mark. Geschmack zusammenziehend. Geruch eigenartig. — Bestandteile: Tormentillgerbsäure, Chinovasäure, Ellagsäure, ätherisches Öl. — Anwendung: Gegen Ruhr und zu Mundwässern.

Veilchenwurzel, Rhizoma Iridis, von Iris germanica L., I. pallida Lam. und I. florentina L., einer europäischen Iridacee. Häufig gabelig verzweigter, eingesehnürt gegliederter Wurzelstock. Glieder bis 10 cm lang, bis 4 cm breit, etwas flachgedrückt, unterseits mit Wurzelnarben, oben oft punktiert. Weißlich, wohlriechend. — Bestandteile: Jonon, Harz, ätherisches Öl. — Anwendung: Zu Parfümeriezwecken.

Wurmfarnwurzel, Rhizoma Pannae, von Aspidium athamanticum, einer südafrikanischen Polypodiacee. Bis 15 cm lange, bis ca. 5 cm dicke, mit Wedelresten besetzte, auf dem Querschnitt dunkle Harzräume zeigende Stücke. — Bestandteile: Pannasäure, ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Zittwerwurzel, Rhizoma Zedoariae, von Curcuma zedoaria Rosc., einer ostindischen Zingiberacee. Getrocknete, 5–8 mm dicke Querscheiben oder Längsviertel des im Querdurchmesser 2,5–4 cm dicken, eine graue, runzlig-korkige Außenseite und zahlreiche Wurzelnarben besitzenden, in der Mitte meist eingesunkenen, im Bruche glatten, fast hornartigen Wurzelstocks. Im Parenchym zahlreiche kugelige Sekretzellen mit Sekret. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als aromatisches Magenmittel.

c) Knollen.

Eisenhutknollen, Tubera Aconiti, von Aconitum napellus L., einer europäischen Ranunculacee. Tochterknollen der wildwachsenden Pflanze, rübenförmig,

unten in eine mehr oder weniger erhaltene Spitze auslaufend, bis über 2 *cm* dick und 4–8 *cm* lang, hart, prall oder etwas längsrundlich, außen dunkelbraun, innen weiß. An der Spitze zeigt die Droge eine Knospe oder deren Überreste, oben seitlich die Bruchnarbe und Narben der abgeschnittenen Wurzeln. Bruch kurz, mehlig. Geschmack süßlich, scharf, würzend. Geruch fehlt. – Bestandteile: Aconitin. – Anwendung: Gegen Gicht und Rheumatismus wie zur Darstellung von Aconitin.

Jalapenknollen, *Tubera Jalapae*, von *Exogonium purga* Benth., einer mexikanischen Convolvulacee. Die Droge besteht aus den harten, schweren, knollig verdickten, birnförmigen, eiförmigen oder länglichspindelförmigen, oft bis hühnereigroßen Nebenwurzeln. Die Knollen sind eingeschnitten, selten in Stücke geschnitten, außen dunkelbraun, tief längsfurchig, netzförmig gerunzelt, durch Lenticellen gezeichnet, in den Vertiefungen glänzend. Am oberen Ende tragen sie Narben von Stengeln, am unteren solche von Wurzeln. Der Rand des Querschnitts ist dunkler als die Mitte. Bruch glatt. Geruch schwach, Geschmack fade und kratzend. – Bestandteile: Harz, Convolvulin. – Anwendung: Als drastisches Abführmittel.

Salepknollen, *Tubera Salep*, von verschiedenen europäischen und kleinasiatischen Orchidaceen aus der Gruppe der Orphydineen. Kugelige bis eiförmige oder längliche, harte und schwere, 2–4 *cm* lange, 0,5–3 *cm* dicke, meist glatte, gelbliche bis bräunliche, durchscheinende, fast hornartige, geruchlose, fad schleimig schmeckende Knollen. – Bestandteile: Schleim und Stärke. – Anwendung: Als Nahrungsmittel wie als Schleimmittel bei Magen- und Darmkatarrh.

2. Ganze Kräuter.

Adonisröschenkraut (Christwurz), *Herba Adonidis vernalis*, von *Adonis vernalis* L., einer europäischen Ranunculacee. Kraut mit Wurzeln. Wurzel ein länglich-rundliches, mit Wurzeln dicht besetztes Rhizom. Blätter vielfach gespalten, Stengel bis 30 *cm* hoch, aufrecht, Blüten groß, citronengelb, überhängend, Früchtchen hakenförmig, flaumhaarig. – Bestandteile: Ein Glykosid Adonidin, Berberin, Zucker. – Anwendung: Als Herzmittel wie *Digitalis*.

Basilienkraut, *Herba Basilici*, von *Ocimum basilicum* L., einer europäischen Labiate. Stengel meist ästig, Blätter mit gewimperten Stielen, eiförmig oder länglich, entfernt gesägt bis ganzrandig. Blüten in Scheinquirlen, mit rötlichen Hochblättern. Corolle weiß oder rötlich, doppelt so lang wie der gewimperte Kelch. Geruch und Geschmack gewürzig. Pflanze in Deutschland kultiviert. – Bestandteile: Ätherisches Öl. – Anwendung: Als Gurgelmittel und Gewürz.

Beifuß, *Herba Artemisiae*, von *Artemisia vulgaris* L., einer europäischen Composite. Kraut mit Blüten. Stengel bis 1½ *m* hoch, oberwärts filzig, oft bräunlich. Blätter oberseits kahl, grün, unten weißfilzig, unten gestielt, geöhrt, fiederteilig, mittlere und obere sitzend, am Grunde geöhrt, fiederspaltig, mit lanzettlichen, eingeschnittenen oder gesägten Abschnitten; blütenständige Blätter ungeteilt. Köpfchen klein, aufrecht, mit filzigem Hüllkelch. Geruch und Geschmack schwach aromatisch. – Bestandteile: Ätherisches Öl, Inulin, Gummi. – Anwendung: Als aromatischer Tee und Gewürz (*Artemisia dracunculus* L. liefert Estragon).

Bilsenkraut, *Herba Hyoscyami*, von *Hyoscyamus niger* L., einer europäischen Solanee. Kraut und Blüten. Grundblätter bis 30 *cm* lang, bis 10 *cm* breit, länglich eirund, in den Blattstiel verlaufend, auf dem Rande beider Seiten mit 3–6 großen Zähnen gekerbt. Stengelblätter kleiner, sitzend, die obersten einfach gezähnt. Blumenkrone fünflappig, blaßgelblich, mit violetten Adern durchzogen. Fruchtkapsel

öffnet sich mit ringsum abspringendem Deckel. Blattstiele und Nerven unterseits behaart. Bestandteile: Hyoscin, Hyoscyamin. — Anwendung: Bei Neuralgie, zu Asthmapapier und pharmazeutischen Präparaten.

Blaubeerkraut, *Herba Myrtylli*, von *Vaccinium myrtillus* L., einer europäischen Vaccinee. Stengel mit Blättern. Bis 30 cm hoher, kahler Stengel mit scharfkantigen, grünen Ästen und eiförmigen, spitzen, kleingekerbt gesägten, hellgrünen, häutigen Blättern. Blüten zu 1–2 am Grunde eines kurzen Laubzweiges. — Bestandteile: Arbutin, Chinasäure. — Anwendung: Gegen Diabetes sowie als Diureticum.

Bohnenkraut (Pfeiferkraut), *Herba Saturejae*, von *Satureja hortensis*, einer in Deutschland kultivierten Labiate. Blühendes Kraut. Stengel buschig-ästig. Blätter 2–3 cm lang, linienförmig, spitz, ziemlich dick, ganzrandig, gegenständig, drüsig punktiert, spärlich behaart. Blüten klein, weiß oder blaßviolett, zu 2–5 in den Blattwinkeln stehend. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Zu Bädern und als Gewürz.

Brombeerkraut, *Herba Rubi fruticosi*, von *Rubus fruticosus* L., einer europäischen Rosacee. Blätter und Zweige. Stengel stachelig. Blätter mit dem Blattstiel angewachsenen Nebenblättern. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Diarrhöe, Blutungen und Diabetes, auch an Stelle von chinesischem Tee.

Bruchkraut, *Herba Herniariae*, von *Herniaria glabra* L., einer europäischen Caryophyllacee. Kraut mit Wurzel. Pflanze flach dem Boden angedrückt. Wurzel spindelförmig. Stengel bis 3 cm lang, Blätter klein, ganzrandig, Nebenblätter häutig, alle unbehaart. Blüten in Knäueln, grünlichgelb. Kelch fünfteilig. Zipfel etwas konkav. 5 Kronenblätter. Fruchtknoten mit einer Samenknope und 2 Narben. Einsamige Schließfrucht. Geschmack etwas scharf. — Bestandteile: Saponin, Herniarin, Paronychin, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum, äußerlich bei Schlangenbiß.

Dost (Wohlgemut, wilder Majoran), *Herba Origanum*, von *Origanum vulgare* L., einer europäischen Labiate. Stengel mit Blättern und Blüten. Stengel rundlich behaart, doldenrispig verzweigt. Blätter gestielt, länglich eiförmig, undeutlich gezähnt, unterseits blasser. Ähren kurz, mit Hochblättern. Kelch fünfzählig, drüsig, Krone vom Labiatentypus. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Zu aromatischen Kräuterbädern.

Eisenhut, *Herba Aconiti*, von *Aconitum napellus* L., einer europäischen Ranunculacee. Stengel bis 1,5 m hoch, einfach, wenig behaart. Blätter mit rinnenförmigem Stiel, rautenförmig oder handförmig, bis siebenteilig, fast kahl. Die Droge besteht aus Blättern und Stengelteilen. — Bestandteile: Aconitin, Zucker, Harz, Fett. — Anwendung: Gegen Neuralgien und Rheumatismus.

Erdbeerkraut, *Herba Fragariae*, von *Fragaria vesca* L., einer europäischen Rosacee. Blätter, Stengel und Ausläufer. Blätter meist dreizählig, mit ovalen, kerbig-gesägten, sitzenden, behaarten Blättchen. Ausläufer lang, fadenförmig, an der Spitze wurzelnd. Blüten meist in Trugdolden an der Spitze des aufrechten Schaftes. Blütenboden beckenförmig, 5 verkehrt-eiförmige Kronenblätter. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Wie chinesischer Tee.

Gifflattig, *Herba Lactucae virosae*, von *Lactuca virosa* L., einer europäischen Synantheree. Blühende Pflanze. Blätter gezähnt, gebuchtet, auf der unteren Mittelrippe stachelig, stengelumfassend. Blütenköpfe klein, in Rispen. Achänen schwarz, gerändert. Die ganze Pflanze enthält Milchsart, welcher getrocknet das Lactucarium liefert. Geschmack bitter. — Bestandteile: Lactucarium, Lactuem, Lactueerin. — Anwendung: Als Fieber- und Keuchhustenmittel, auch gegen Ungezieler.

Hanfkrout, indisches (Bhang), *Herba Cannabis indicae*, von *Cannabis sativa* L., var. *indica*. Die Spitzen der weiblichen Stengel mit den reifenden Früchtchen oder die von der Pflanze abgestreiften, warzig, rauhaarigen Blätter. Blättchen schmal lanzettlich, sägezählig, oft mit der Ähre zusammengeklebt. Stengel holzig, Früchtchen bis 5 mm dick. Die Droge ist grünlich, von gewürzigem Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Cannabinon, Cannabin, Cannabinol. — Anwendung: Als Hypnoticum und Diureticum.

Hasenkleee, *Herba Trifolii*, von *Trifolium arvense* L., einer europäischen Papilionacee. Blätter fingerförmig dreizählig. Blüten in endständigen Köpfchen, weißlich, später rosa. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Gicht.

Honigkleee, *Herba Meliloti*, von *Melilotus officinalis*, einer europäischen Papilionacee. Blätter und blühende Zweige. Blätter dreizählig, mit längerem Endblättchen, alle lanzettlich, am oberen Ende gestutzt, mit sehr kleinen Endzähnen, am unteren Ende spitz, am Rande gezähnt. Blüten gelb, in lockeren, achselständigen Trauben. Früchte eiförmig, zugespitzt, runzlig, mit 1–3 Samen. Geruch nach Cumarin. — Bestandteile: Cumarin, ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Emolliens zu Umschlägen.

Jesuitentee (mexikanisches Traubenkraut), *Herba Chenopodii*, von *Chenopodium ambrosioides* L., einer mittelamerikanischen Chenopodiacee. Oberirdische Pflanzenteile. Stengel kantig, gefurcht, oben stark ästig und reich beblättert. Blätter kurz gestielt, oblong, beiderseits verschmälert, entfernt buchtig gezähnt, die obersten lanzettlich, ganzrandig, alle drüsig punktiert. Blütenstände knäuelförmig, Blüten unansehnlich, grün. Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Magen-, Krampf- und Menstruationsmittel.

Kardobenediktenkraut, *Herba Cardui benedicti*, von *Cnicus benedictus* L., einer europäischen Composite. Blätter und blühende Zweige. Grundständige Blätter bis 30 cm lang, lineal, oder länglich-lanzettlich, spitz, in den geflügelten Blattstiel übergehend, schrotsägezählig oder fiederspaltig. Oben Blätter sitzend, am Stengel herablaufend. Alle Blätter an Spitzen und Lappen mit einem Stachel versehen und zottig behaart. Blütenköpfe 3 cm lang mit gelben Blüten und stachelig beblättertem Hüllkelch. Geschmack bitter. — Bestandteile: Cnicin, Gerbstoff, fettes Öl. — Anwendung: Als Magenmittel, auch als Brech- und Menstruationsmittel.

Leberkraut, *Herba Hepaticae*, von *Hepatica triloba* Gil., einer europäischen Ranunculacee. Blätter herzförmig, dreilappig, langgestielt, lederig, ganzrandig, im jungen Zustande unterseits behaart. Die Blüte besitzt 8–10 hellblaue, selten rosafarbene oder weiße Blumenblätter. — Bestandteile: Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Als Tonicum und Adstringens, besonders bei Leberleiden.

Lobelienkraut, *Herba Lobeliae*, von *Lobelia inflata*, einer nordamerikanischen Lobeliacee. Blühende Pflanze. Stengel kantig, behaart, Blätter eiförmig oder länglich, auf beiden Seiten spitz, unregelmäßig kerbig gesägt, zerstreut behaart. Blüten mit weiblicher oder hellbläulicher, zweilippiger Krone. Kapsel umgekehrt-eiförmig, zweifächerig, vom Kelche gekrönt. Zahlreiche, 0,5–0,7 mm lange, braune Samen mit netzgrubiger Oberfläche. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Lobelin. — Anwendung: Als hustenlösendes, nervenstärkendes, krampfstillendes Mittel, auch als Brechmittel.

Löffelkraut, *Herba Cochleariae*, von *Cochlearia officinalis* L., einer europäischen Crucifere. Oberirdischer Teil der noch nicht blühenden Pflanze. Blätter 2–3 cm breit, eiförmig oder herzförmig, stumpf. Obere Stengelblättchen spitz, wenig gezähnt, den Stiel herzförmig umfassend. Blüten weiß, Schötchen fast kugelig, an

1–2 cm langen Stielen hängend, zweifächerig mit je 4 rotbraunen Samen. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, sekundäres Butylsenfol. — Anwendung: Gegen Wassersucht, Skorbut, als Blutreinigungsmittel und zu Mundwasser.

Majoran, *Herba Majoranae*, von *Origanum majorana* L., einer nur in Deutschland kultivierten Labiate. Stängel mit Blättern und Blüten. Stängel bis 50 cm hoch, ästig, behaart. Blätter gestielt, elliptisch, stumpf, ganzrandig, graufilzig. Blütenähren rundlich, mit kleinen Blüten, mit halbierten Kelchen und rötlichen oder weißen Corollen. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Magenmittel und als Gewürz.

Quendel, *Herba Serpylli*, von *Thymus serpyllum* L., einer europäischen Labiate. Blühendes Kraut. Blätter kreuzgegenständig, kurz gestielt, rundlich-eiförmig bis schmal lanzettlich, ca. 1 cm lang, bis 7 mm breit, am Grunde gewöhnlich gewimpert, sonst meist nur mit eingesenkten, dunklen Drüsenschuppen besetzt. Die gestielten Blüten stehen in meist kopfig gedrängten Scheinquirlen. Kelch behaart, bis zur Hälfte in 2 Lippen gespalten, fünfzählig, am Grunde mit Haarkranz. Krone zweilippig, vierzipfelig, purpurn oder weiß. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Zu Bädern, als Keuchhustentee.

Raute, *Herba Rutae*, von *Ruta graveolens* L., einer europäischen Rutacee. Kraut mit Blättern und Blüten. Blätter graugrün bereift, gestielt oder sitzend, doppelt bis dreifach fiederteilig. Fiedern vorn breit, ganzrandig oder schwach gekerbt. Kelch bis zum Grunde geteilt. Kronenblätter plötzlich verschmälert. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Rutin. — Anwendung: Als Abortivum, Excitans und als Gewürz.

Schachtelhalm, *Herba Equiseti*, von *Equisetum arvense* L., einer deutschen Equisetacee. Die sterilen, rauhen, furchigen Stängel mit Blättern. Blätter erweitern sich am Rande, Zähne lanzettlich, konvex, schwärzlich, mit weißem Hautrande. Äste vier- bis fünfkantig, das erste Internodium länger als das Blatt des Stengels. — Bestandteile: Harz, Kieselsäure. — Anwendung: Als Putz- und Poliermittel.

Schierling, *Herba Conii*, von *Conium maculatum* L., einer europäischen Umbellifere. Blätter und blühende Zweigspitzen. Bodenständige Blätter breit eiförmig, über 20 cm lang, auf ebensolangen Stielen sitzend, dreifach gefiedert, gesägt gezähnt, mit trockenhäutigen Spitzen, ebenso die kleineren, gestielten, minder gefiederten Blätter, alle oben dunkelgrün und matt, unten blaßgrün und glänzend. Stengelsteile meist gefleckt. Geruch unangenehm mäuseartig. — Bestandteile: Coniin, Conhydrin, Methylconiin, Coniumsäure, Öl. — Anwendung: Bei Krämpfen, Hustenreiz, Pruritus, zur Darstellung von Coniin.

Stiefmütterchente, *Herba Violae tricoloris*, von *Viola tricolor* L., einer europäischen Violacee. Das blühende Kraut. Stängel kantig, hohl; Blätter langgestielt, mit großen, fiederteiligen Nebenblättern, deren Spreite an den unteren Blättern herzförmig bis eiförmig, an den oberen länglich bis lanzettlich und gekerbt ist. Blüten achselständig, gelblich oder hellviolett, langgestielt; das vordere Blatt der fünfteiligen Blumenkrone trägt einen Sporn, das mittlere Blattpaar ist am Grunde gebartet. Geschmack süßlich, schleimig. — Bestandteile: Violin, Salicylsäure, Violaquercitrin. — Anwendung: Als Abführmittel.

Tausendgüldenkraut, *Herba Centaurii*, von *Erythraea centaurium* Pers., einer europäischen Gentianeae. Oberirdische Teile der blühenden Pflanze. Stängel kantig, bis 2 mm dick. Blätter kreuzgegenständig, sitzend, länglich oder schmal, umgekehrt eiförmig, ganzrandig. Kelch fünfzipfelig, Blütenröhre weißlich, Krone rot,

fünfzipfelig, Staubblätter spiralig gedreht. Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Erythrocentaurin. — Anwendung: Als bitteres Magenmittel, auch als Fiebermittel.

Thymian, Herba Thymi, von Thymus vulgaris L., einer europäischen Labiate. Blätter und Blüten. Blätter kurz gestielt oder ungestielt, lineallanzettlich, elliptisch oder gerundet rhombisch, spitz, bis 9 mm lang, grau behaart, mit Drüsenschuppen besetzt, am Rande zurückgerollt. Blüten gestielt, wie bei voriger Droge gebaut. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz zu Kräuterbädern und zur Herstellung von Keuchhustennitteln.

Wermut (bitterer Beifuß, Magenkraut), Herba Absinthii, von Artemisia absinthium L., einer europäischen Composite. Blätter und blühende Stengelspitzen. Bodenständige Blätter langgestielt, dreifach fiederteilig, gezipfelt. Mittlere Stengelblätter doppelt, obere einfach fiederteilig. Blütenköpfchen 3 mm dick, tragen nur Röhrenblüten, Stengel und Blätter grau behaart. Geruch würzig, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, ein Bitterstoff Absinthiin. — Anwendung: Als Magenmittel und zur Likörfabrikation.

Yerba Santa, Herba Santa, von Eriodictyon glutinosum Berg., einer brasilianischen und nordamerikanischen Hydrophyllacee. Blätter ledrig, lanzettlich, oberseits harzglänzend, unterseits weiß behaart, von zusammenziehendem, aromatischem Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Eriodictyonsäure, Ericolin. — Anwendung: Als Diureticum und Expectorans sowie zum Verdecken des Geschmacks süßer wie bitterer Arzneimittel.

3. Blätter, Knospen und Blatteile.

Bärentraubenblätter, Folia Uvae Ursi, von Arctostaphylos uva ursi L., einer europäischen Ericacee. Blatt kurzgestielt, 1,2–2,5 cm lang, 0,8–1,2 cm breit, spatelförmig, selten umgekehrt eiförmig, ganzrandig, mit kaum zurückgebogenem Rande, steif, brüchig, oberseits glänzend dunkelgrün, mit vertieftem Nervenetz, unterseits blaßgrün, mit dunklerer, schwach hervortretender Nervatur. Das obere Ende des Blattes ist abgerundet oder läuft in ein kurzes Spitzchen aus. Geschmack zusammenziehend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Arbutin, Urson, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Blasenkatarrh.

Birkenblätter, Folia Betulae, von Betula alba L., einer europäischen Betulacee. Blätter dreieckig, rhombisch, mit nicht abgerundeten Seitenecken, der untere Rand geradlinig, kahl, starkadrig, die Adern ästig. Geruch aromatisch. — Bestandteile: Nicht ermittelt. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel und gegen Nierenleiden.

Bitterklee, Folia Trifolii fibrini, von Menyanthes trifoliata L., einer europäischen Gentianeae. Blätter dreizählig, Stiel rund, bis 10 cm lang, bis 5 mm dick, Blättchen 3–10 cm lang, 2–5 cm breit, derb, kahl, sitzend, lanzettlich oder elliptisch, breit zugespitzt, am Grunde keilförmig, schwach geschweift, in den Buchten mit einem Zähnchen. Geschmack bitter. — Bestandteile: Menyanthin. — Anwendung: Als magenstärkendes Mittel.

Boldoblätter, Folia Boldo, von Boldoa fragrans Juss. (Peumus Boldus Molina), einer peruanischen und chilenischen Monimiacee. Blätter gestielt, eiförmig, ganzrandig, dick, sehr zerbrechlich, unterseits glatt, oberseits rau infolge von Knötchen. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Boldin, Boldoglykosid, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Leber- und Blasenleiden, auch in der Parfümerie.

Buccoblätter, *Folia Bucco*, von *Barosma serratifolia* Willd., einer süd-afrikanischen Diosmee. Bis 45 mm lange und 8 mm breite, lineallanzettförmige, an der Spitze abgestumpfte, am Rande scharf gesägte Blätter. Die von *Expleurum serrulatum* Ait. stammenden Buccoblätter sind nach HARTWICH dunkelgrün, lineal, nach oben verschmälert, fein zugespitzt, 35–55 mm lang, 3–10 mm breit um jede Seite der Mittelnerven mit 1–2 Öldrüsen. Breite Buccoblätter stammen von *Barosma crenulata* Hook., *B. crenata* Kze. und *B. betulina* Bartl. Die der ersten Art sind ovallänglich bis lanzettlich, an der Spitze stumpf, am Rande gesägt, 13–43 mm lang, 5–9 mm breit, durch Öldrüsen durchscheinend punktiert. Die der zweiten Art sind oval oder verkehrt-eiförmig, an der Spitze stumpf, am Rande gekerbt, 16 bis 23 mm lang, 9–10 mm breit. Die von *B. betulina* sind rhombisch verkehrt-eiförmig, zurückgekrümmt, 9–20 mm lang, 7–13 mm breit. — Bestandteile: Eine Campherart, Diosphenol, Diosmin, Bitterstoff. — Anwendung: Gegen Blasenkatarrh und als Diureticum.

Cocablätter, *Folia Cocae*, von *Erythroxylum coca* Lam., einer bolivianischen, chilenischen und peruanischen Erythroxylee. Blätter dünnlederig, steif, kahl, netzaderig, kurz gestielt, bis 8 cm lang, bis 4 cm breit, lanzettlich bis breit eiförmig oder fast verkehrt-eiförmig, ganzrandig, am oberen Ende schwach ausgerandet oder kurz zugespitzt, mit aufgesetztem Spitzchen, das aber meist abgebrochen ist. Auf der Unterseite verläuft in der Regel auf jeder Seite des Mittelnervs je ein zarter Streifen in flachem Bogen vom Grunde bis zur Spitze. Die Blätter sind oberseits dunkelgrün, unterseits heller. Geruch und Geschmack schwach teeartig. — Bestandteile: Cocain und Nebenalkaloide. — Anwendung: Als Stimulans, Tonicum, Anaestheticum und zur Darstellung von Cocain (vgl. auch Cocaalkaloide, Bd. III, 576).

Eibischblätter, *Folia Althaeae*, von *Althaea officinalis* L., einer europäischen Malvacee. Die Spreite ist bis 10 cm lang, rundlich elliptisch, drei- bis fünflappig, mit gerade abgeschnittenem, herzförmigem oder keilförmigem Grund, gekerbt oder gesägt und auf beiden Seiten dicht behaart. Stiel kürzer als die Spreite. Die Behaarung besteht aus meist fünf- bis achtarmigen Büschelhaaren, aus spärlichen, einfachen und kurz gestielten Köpfchenhaaren. — Bestandteile: Schleim. — Anwendung: Hustentee und zu Umschlägen.

Eucalyptusblätter, *Folia Eucalypti*, von *Eucalyptus globulus* Labill., einer australischen, in Südeuropa kultivierten Myrtacee. Blätter schmal, etwas sichelförmig gebogen, lederig, am Rande verdickt, am Stiele gedreht, bis ca. 20 cm lang, Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff, Harz. — Anwendung: Zur Herstellung des ätherischen Öls, als Fieber- und krampfstillendes Mittel.

Fingerhutblätter, *Folia Digitalis*, von *Digitalis purpurea* L., einer europäischen Scrophularinee. Blätter bis 30 cm lang, Spreite eilanzettlich oder länglich-eiförmig, sitzend oder in einen dreikantigen, geflügelten Blattstiel verschmälert, ungleich gekerbt, oberseits dunkelgrün, unterseits blasser und stärker behaart als oberseits. Die Seitennerven erster Ordnung gehen unter einem spitzen Winkel vom Mittelnerv ab und bilden wie diejenigen zweiter und dritter Ordnung auf der Unterseite der Spreite ein hervortretendes Netz, in dessen Maschen ein nicht hervortretendes Netzwerk im durchscheinenden Lichte beobachtet werden kann. Geruch schwach eigenartig, Geschmack widerlich bitter. Vor der Aufbewahrung sollen Fingerhutblätter über Kalk nachgetrocknet werden. Sie sollen nicht über ein Jahr aufbewahrt werden. — Bestandteile: Die Glykoside Digitoxin, Digitonin, Digitalin (s. Bd. IV, 31). — Anwendung: Als Herztonicum.

Hamamelis, Folia Hamamelidis, Witch-Hazel leaves, von Hamamelis virginiana L., einer nordamerikanischen Hamamelidacee. Blätter nach MOELLER kurz gestielt, eiförmig, asymmetrisch, bis 15 cm lang, am Grunde schief, spitz oder zugespitzt bis stumpf, am Rande gekerbt oder stumpf gezähnt, büschelig behaart. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Als Hämorrhoidalmittel.

Hennablätter, Henna, von Lawsonia alba, einer Lithariacee des Mittelmeergebiets. Blätter eiförmig, stachelspitzig, in den kurzen Blattstiel verschmälert, ganzrandig, lederig, ca. 2 cm lang. — Bestandteile: Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Zum Färben der Fingernägel, Handflächen, Haare u. s. w., auch als Diureticum.

Huflattichblätter, Folia Farfarae, von Tussilago farfara L., einer europäischen Composite. Blatt langgestielt, Spreite herzförmig, spitz, mit stumpfer Grundbucht, mehr oder weniger eckig ausgeschweift, in den Buchten gezähnt, 8–10 cm lang, handnervig, oberseits dunkelgrün, unterseits weißfilzig behaart. Fast ohne Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Schleim, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Als Hustenmittel.

Jaborandiblätter, Folia Jaborandi, von Pilocarpus microphyllus Stapf. Blätter langgestielt, meist kahl, mit 2–4 sitzenden oder kurzgestielten Jochen. Fiederblättchen, welche lederartig, ganzrandig sind, und einem Endblatte mit ca. 3 cm langem Stiel. Fiederblättchen lanzettförmig oder eirund, etwas stumpf oder ausgerandet, bis 16 cm lang und 6–7 cm breit. Das Blatt läßt viele durchscheinende Ölbehälter erkennen. Geschmack etwas scharf. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Pilocarpin, Isopilocarpin, Pilocarpidin. — Anwendung: Als schweißtreibendes und pupillen-erweiterndes Mittel.

Kastanienblätter, Folia Castaneae vescae, von Castanea vesca L., einer südeuropäischen Cupulifere. Blätter länglich lanzettlich, lang zugespitzt gesägt, etwas lederig. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Keuchhusten, besonders in Form von Fluidextrakt.

Kirschlorbeerblätter, Folia Lauro-Cerasi, von Prunus Laurocerasus L., einer südeuropäischen Rosacee. Blätter immergrün, lederig, glänzend, kahl, kurz- und derbgestielt, elliptisch oder länglich lanzettlich, 7–12 cm lang, 2–5 cm breit, kurz und breit zugespitzt, am etwas umgebogenen Rande scharf und weitläufig gesägt. Geschmack aromatisch und bitter. Geruch beim Zerreiben nach Bittermandelöl. — Bestandteile: Laurocerasin, Phyllinsäure, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Asthma und Husten.

Krauseminzblätter, Folia Menthae crispae, von Mentha crispa L., einer europäischen Labiate. Blätter kurz- oder nicht gestielt, tief und ungleich gezähnt, unterseits grobnervig, stark wellig runzlig. Geschmack und Geruch eigenartig, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als anregendes Mittel bei Verdauungsstörungen.

Lorbeerblätter, Folia Lauri, von Laurus nobilis L., einer Laurinee der Mittelmeerländer. Blätter lederig, mit ca. 6 mm langem Stiele und 6–8 cm langer, 2–2,5 cm breiter, länglich lanzettlicher, beiderseitig zugespitzter und sehr eng- und erhabennetziger, oberseits glänzender, unterseits matter und in den Aderwinkeln mit kleinen Grübchen versehener und von Öldrüsen durchscheinend punktierter Spreite mit knorpeligem, etwas umgebogenem und welligem Rande (LUERSEN). Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als Magenmittel und Gewürz.

Malvenblätter, Folia Malvae, von Malva silvestris L., einer europäischen Malvacee. Blätter langgestielt und handnervig, Spreite, rundlich, fünf- bis siebenlappig,

ungleich gekerbt bis gesägt, schwach behaart. Am Grunde flach herzförmig, bisweilen gestutzt, gewöhnlich 7–11 cm lang und 12–15 cm breit, büschelförmig behaart. — Bestandteile: Schleim, Gerbstoff. — Anwendung: Zu schleimigen Umschlägen.

Maté (Paraguay-Tee), Folia Maté, Maté, von Ilex paraguariensis, einer südamerikanischen Aquifoliacee. Blätter bis 16 cm lang, eiförmig oder oval oder spatelförmig, meist in den kurzen Blattstiel verschmälert. Rand kerbig gesägt, zuweilen fast ganzrandig. Spitze bald stumpf, bald ausgerandet. Die Mittelrippe tritt unterseits kräftig hervor, oberseits ist sie wenig oder gar nicht eingedrückt (HARTWICH). Die als Genußmittel dienenden Blätter werden einem Röstprozeß unterzogen. — Bestandteile: Coffein, Gerbstoff, ätherisches Öl. — Anwendung: Als Diureticum und als Genußmittel im Kaffee.

Maticoblätter, Folia Matico, von Piper angustifolium R. et P., einer peruanischen und bolivianischen Piperacee. Blätter kurz gestielt, länglich-eiförmig, kurz zugespitzt, bis 15 cm lang und 4 cm breit, am Grunde unsymmetrisch abgerundet, stumpf gekerbt, sehr stark netzig geadert, oberseits dunkelgrün, spärlich behaart, unterseits heller und filzig, fein durchscheinend punktiert, brüchig. Geruch minzeartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff, Bitterstoff (Maticin). — Anwendung: Gegen Gonorrhöe und Blutungen.

Melissenblätter, Folia Melissae, von Melissa officinalis L., einer europäischen, auch kultivierten Labiate. Blätter langgestielt, mit 3–5 cm langer, dünner, oberseits gesättigt grüner, unterseits hellerer, eiförmiger oder herzförmiger, stumpf sägezahniger, mit vereinzelt stehenden Haaren und mit glänzenden Drüenschuppen besetzter Spreite. Geruch citronenartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Als schweißtreibendes und anregendes Mittel sowie zur Herstellung des ätherischen Öles.

Merasingiblätter, Folia Gymnematis, von Gymnema silvestris R. Br., einer indischen Asclepiadacee. Blätter rundlich-eiförmig, ganzrandig, 7:5 cm groß, beiderseits oder nur unterseits wollig behaart. Die Blätter heben die Empfindung für bitteren und süßen Geschmack auf. — Bestandteile: Gymnemasäure. — Anwendung: Bei Parageusie der Diabetiker.

Nußblätter, Folia Juglandis, von Juglans regia L., einer europäischen Juglandee. Blattstiel fast fußlang, mit 1–4, meist 3 Paaren Fiederblättern, welche nicht genau gegenüberstehen, und einem größeren Endblatte besetzt. Fiederblätter bis 15 cm lang, ca. 5 cm breit. Alle Blättchen ganzrandig, oval, unbehaart. Geschmack scharf, eigenartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Juglon, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Skrofulose, Gicht und als Blutreinigungstees.

Pappelknospen, Gemmae Populi, von Populus nigra L., einer europäischen Salicinee. Spitz kegelförmige, bis 2 cm lange, glänzend braune Knospen mit dachziegelig angeordneten Schuppen. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Zu pharmazeutischen Präparaten.

Patschuliblätter, Folia Patchouli, von Pogostemon Patchouly L., einer ost- und westindischen Labiate. Blätter lang gestielt, eiförmig, 6–8 cm lang, von der Mitte bis zur Spitze grob gesägt, beiderseits dicht behaart. Geruch stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: In der Parfümerie und als Mottenmittel.

Penghawar Djambi (Paleae stypticæ), von Cibotium Baromez Lütke., einer auf den Sundainseln heimischen Filicinee. Die Droge besteht aus den Spreuhaaren der Blattansätze. Goldbraune, 5–6 cm lange, 0,1 mm breite Haare. — Bestandteile indifferent. — Anwendung: Als Blutstillungsmittel, auch zu Verbandstoffen und Polstern.

Pfefferminzblätter, *Folia Menthae piperitae*, von *Mentha piperita* L., einer europäischen, kultivierten Labiate. Blätter kurzgestielt, Spreite 3–7 cm lang, eilanzettlich, zugespitzt, ungleich scharf-sägezählig, mit vereinzelt Haaren und zahlreichen Drüsenschuppen besetzt. Geruch und Geschmack nach Menthol. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als schweißtreibendes und die Verdauung anregendes Mittel.

Pomeranzenblätter, *Folia Aurantii*, von *Citrus aurantium*, Subspecies *amara* L., einer im Mittelmeergebiet heimischen Aurantiacee. Blätter bis über 10 cm lang und 5 cm breit, elliptisch, zugespitzt, am Rande undeutlich gekerbt, ihr scharf abgegliederter Blattstiel durch breite Flügel verkehrt-eiförmig bis kurz herzförmig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hesperidin. — Anwendung: Als Tonicum und krampfstillendes Mittel.

Rosmarin, *Folia Rosmarini*, von *Rosmarinus officinalis* L., einer europäischen Labiate. Blätter lineal, etwa 2 cm lang, 6 mm breit, am Rande stark zurückgerollt, oberseits glänzend graugrün, unterseits filzig. Sie besitzen zahlreiche Öldrüsen. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Zu hautreizenden Bädern und Umschlägen, auch als menstruationsbeförderndes Mittel und zur Anregung der Magentätigkeit.

Salbeiblätter, *Folia Salviae*, von *Salvia officinalis* L., einer europäischen, kultivierten Labiate. Blattspreite von wechselnder Gestalt, meist eiförmig oder länglich, 2–8 cm lang, 1–4 cm breit, fein gekerbt, zwischen den Maschen des Nerven-netzes nach oben gewölbt, beiderseits dicht behaart. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Als Mundreinigungsmittel, zu Gurgelwässern u. s. w.

Sennesblätter, *Folia Sennae*, von *Cassia angustifolia* Vahl, einer im nördlichen Afrika heimischen Caesalpiniacee. Die Droge besteht aus den getrockneten Blättchen des paarig gefiederten Laubblattes der angebauten Pflanzen. Die Blättchen sind grün, 2,5–5 cm lang, bis 2 cm breit, kurz gestielt, lanzettlich, schwach behaart, am oberen Ende zugespitzt und mit einem kurzen Stachelspitzchen versehen, am Grunde etwas ungleichhälftig. — Bestandteile: Kathartinsäure, Chrysophansäure, Sennacrol, Sennapikrin, Kathartomannit, Emodin. — Anwendung: Als Abführmittel.

Stechapfelblätter, *Folia Stramonii*, von *Datura stramonium* L., einer europäischen Solanee. Blattstiel lang, walzig, auf der Oberseite von einer Furche durchzogen. Spreite höchstens 20 cm lang und bis 15 cm breit, breit-eiförmig, oder eilänglich, zugespitzt, am Grunde abgeschnitten oder etwas keil- oder herzförmig, ungleich- oder doppeltbuchtig gezähnt, lebhaft grün, glatt, dünn und brüchig, fast kahl, zu beiden Seiten der Mittelnerven mit 3–5 stärkeren Seitennerven. Geruch betäubend. Geschmack bitter und salzig. — Bestandteile: Atropin, Hyoscyamin. — Anwendung: Zu Räucherungen gegen Asthmaanfalle, zur Darstellung von Asthmazigarren, als Mydriaticum, Hypnoticum und Nervinum.

Tabak, *Folia Nicotianae*, von *Nicotiana Tabacum* L., einer in allen Erdteilen kultivierten Solanee. Eiförmige bis lanzettliche, zugespitzte, am Grunde abgerundete, gestutzte oder in den Blattstiel verschmälerte Blätter mit eigentümlich gebauten Haaren. Geschmack scharf. — Bestandteile: Nicotin, Nicotianin. — Anwendung: Als Abführmittel, gegen Asthma, gegen Stimmritzenkrampf und zur Vertilgung von Blattläusen. Über Rauchtabak s. Tabak.

Tollkirschenblätter, *Folia Belladonnae*, von *Atropa Belladonna* L., einer europäischen Solanee. Blatt bis über 20 cm lang, bis 10 cm breit, eiförmig, am oberen Ende zugespitzt, nach unten in den Blattstiel verschmälert, ganzrandig, fiedernervig,

dünn, brüchig, fast kahl, oberseits bräunlichgrün, unterseits graugrün. Bei Betrachtung mit der Lupe erkennt man, besonders auf der Unterseite, zahlreiche, erhöhte, weiße Pünktchen. Geruch schwach, betäubend, Geschmack etwas bitter. — Bestandteile: Atropin, Hyoscyamin. — Anwendung: Als Nervinum, Mydriaticum und Narcoticum, besonders in Form des Extrakts. Auch zur Darstellung von Atropin und Hyoscyamin.

4. Stengel, Stengelteile und Zweigspitzen.

Anhalonium, Muscal Buttons, von Anhalonium Lewinii Henning, einer mexikanischen Cactee. Graubraune Scheiben von 2,5–4,5 cm Durchmesser und etwa 0,5 cm Dicke. Vom wellig gebogenen Rande laufen spiralig nach der Mitte der Oberseite kleine, mit kurzen Haaren bedeckte Höcker. In der Mitte selbst befindet sich ein Polster aus seidenweichen, gelblichgrauen, bis 1,5 cm langen, einfachen Haaren (LEWIN). — Bestandteile: Die Alkaloide Anhalonin, Mescaline, Anhalonidin. — Anwendung: Als Herzmittel (frisch als narkotisches Genußmittel).

Bittersüßstengel, Stipites Dulcamarae von Solanum Dulcamara L., einer europäischen Solanee. Die Stengel der zwei- oder dreijährigen Zweige, 4–8 mm dick, fast fünfeckig, gefurcht, gelbgrünlich, mit abwechselnden Blattnarben versehen. Innen grüngelb. Rinde dünn, Mark geschwunden, Markstrahlen schmal, einreihig. Geruchlos. Geschmack süß und bitter. Bestandteile: Dulcamarin, Solanin. Anwendung: Als schweißtreibendes und harntreibendes Mittel, bei Bronchialkatarrh, Asthma und Rheumatismus.

Fichtensprossen, Turiones Pini, von Pinus silvestris L., einer europäischen Conifere. Zylindrische, bis 5 cm lange, grünliche, mit dachziegelförmig angeordneten, sehr festen, trockenen, schmalen Schuppen bedeckte Sprossen. Jede Schuppe bedeckt die Anlage eines Blattes. Geruch balsamisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Bitterstoff. — Anwendung: Zu Bädern, Inhalationen und als Diureticum.

Sadebaumspitzen (Sadebaumkraut), Summitates Sabinae, von Juniperus Sabina L., einer europäischen Conifere. Gedrängte Zweige mit sehr kleinen, rauhen, mit einer Drüse versehenen Schuppen, deren jüngere vierreihig dachziegelig angeordnet, rhombisch und etwas abgestumpft sind, während die älteren mehr oder minder entfernt und frei stehen und spitz sind. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als menstruationsbeförderndes und Abortivmittel.

Sago, Palmensago, von Metroxylon Rumphii, einer südasiatischen Palme. Der Sago besteht aus dem zerkleinerten, von der Stärke befreiten, gekörnten und getrockneten Marke der nicht blühenden Pflanze. — Anwendung: Als Nahrungsmittel.

5. Blüten und Blütenteile.

Arnica Blüten, Flores Arnicae, von Arnica montana L., einer europäischen Composite. Blüte rotgelb, mit schwach fünkantigem, behaarten Fruchtknoten, an dessen oberem Ende der blaßgelbliche, borstige Pappus steht. Zungenblütenkrone mit 3 Zähnen und 8–12 Nerven. Antherenhälften enden unten stumpf. Konnektiv der Staubgefäße in ein dreieckiges Läppchen ausgezogen. Geruch würzig, Geschmack etwas bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Arnicin, Harz, Fett, Gerbstoffe, Anthoxanthin. — Anwendung: Als Wundmittel, Fiebermittel und Stärkungsmittel.

Gewürznelken, Caryophylli, die Blütenknospen von Jambosa caryophyllus Niedenzu, einer in Ostafrika, auf den Molukken und in anderen Tropenländern heimischen Myrtacee. 12–17 cm lang, hell- bis dunkelbraun, mit 3–4 mm dickem,

stielartigem, schwach vierkantigem, sehr feinrunzligem, nach oben zu wenig verdicktem, unterständigem Fruchtknoten, in dessen oberem Teil die beiden kleinen Fächer liegen. Die 4 am oberen Ende des Fruchtknotens stehenden dicken, dreieckigen Kelchblätter sind stark abspreizend, die 4 kreisrunden, sich dachziegelig deckenden gelbbraunen Blumenblätter schließen sich zu einer Kugel von 4–5 mm Durchmesser zusammen und umfassen die zahlreichen, am Außenrande eines niedrigen Walles eingefügten, eingebogenen Staubblätter und den schlanken Griffel. Im Parenchym viele Ölbehälter. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Eugenol, Caryophyllen, Gerbstoff, Schleim, Zucker, Fett. — Anwendung: Als Gewürz, zu pharmazeutischen Präparaten, zur Herstellung von Nelkenöl.

Hollunderblüten, Flores Sambuci, von *Sambucus nigra* L., einer europäischen Caprifoliacee. Fruchtknoten unterständig, mit kurzem Griffel mit 3 Narben, 5 dreieckige Kelchblätter, radförmig, fünflappige gelbliche Blumenkrone, 5 Staubblätter. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Schleim. — Anwendung: Als schweiß- und harntreibendes Mittel.

Hopfenblüten, Flores Humuli Lupuli, von *Humulus Lupulus* L., einer europäischen, kultivierten Urticacee. Die Droge besteht aus den reifen, zapfenartigen Kätzchen der weiblichen Pflanze. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Lupulin, Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Als Beruhigungs- und Stärkungsmittel und als Diureticum. Technisch in der Bierbrauerei.

Insektenpulverblüten, Flores Chrysanthemi, von *Chrysanthemum cinerariaefolium* Bocc., einer dalmatinischen Composite. Köpfchen mit halbkugeligem Hüllkelch. Hüllblättchen gelblich, die äußeren gekielt, die inneren mehr flach trockenhäutig. Die etwa 6 mm langen Scheibenblüten besitzen einen kantigen, fünfrippigen, aus schmalen Grunde nach aufwärts kantenförmig verbreiterten, bräunlichen Fruchtknoten, der länger ist als die Blumenröhre. Randblüten weiß, mit großer dreinerviger Zunge. Geruch aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Pyrethrosin, Chrysanthemin. — Anwendung: Die noch halbgeschlossenen Blüten dienen zur Herstellung von Insektenpulver.

Kamillen, Flores Chamomillae, von *Matricaria Chamomilla* L., einer europäischen Composite. Der Hüllkelch besteht aus grünen, am Rande trockenhäutigen und weißen, in etwa 3 Reihen angeordneten Hochblättern. Blütenboden hohl, nackt, bei jüngeren Köpfchen halbkugelig, bei älteren kegelförmig, mit 12–18 weißen Zungenblüten besetzt, die eine dreizählige, viernervige Krone haben, und mit zahlreichen, gelben Röhrenblüten. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Harz. — Anwendung: Als schweißtreibendes, beruhigendes und anregendes Hausmittel.

Kamillen, römische, Flores Chamomillae romanae, von *Anthemis nobilis* L., einer europäischen Composite. Strahlige Blütenköpfchen mit dachziegelförmig angeordnetem Perianth, konvexem Blütenboden, der mit am oberen Ende stumpfen, geschlitzten Schuppen bedeckt ist. Zungenblüten meist weiß und weiblich, Scheibenblüten gelb und zwittrig. Achänen ohne Pappus. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff. — Anwendung: Als menstruationsbeförderndes und schweißtreibendes Mittel.

Katzenpfötchen, Flores Gnaphalii, von *Gnaphalium dioicum* L., einer europäischen Composite. Blütenköpfchen in Knäueln, kugelig, mit locker anliegenden, citronen- oder orangefarbenen Hüllblättern und orangefarbenen Blüten. — Bestandteile: Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum.

Klatschrosen, Flores Rhoeados, von *Papaver rhoeas* L., einer europäischen Papaveracee. Krone bis 7 cm im Durchmesser, scharlachrot, die einzelnen Blätter bisweilen am Grunde mit einem schwarzen Fleck. Staubfäden pfriemenförmig. Fruchtknoten verkehrt-eiförmig, am Grunde abgerundet, Narbenschleibe kerbig gelappt. — Bestandteile: Rhoeadinsäure, Farbstoff. — Anwendung: Als einhüllendes und schmerzstillendes Mittel, auch zum Färben von Säften.

Königskerzenblüten, Flores Verbasci, von *Verbascum phlomoides* L. und *V. thapsiforme* Schrad., deutschen Scrophularineen. Krone 1,5–2 cm breit, goldgelb, mit kurzer Röhre und ungleich fünfappigem Saum. 5 Staubblätter, von denen 3 behaart sind. Blumenkrone mit verzweigten Haaren und kopfigen Drüsenhaaren besetzt. Geruch aromatisch, Geschmack aromatisch, schleimig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Schleim. — Anwendung: Als schweißtreibendes und als Hustenmittel.

Kussoblüten, Flores Koso, von *Hagenia abyssinica* Willd., einer in Abessinien heimischen Rosacee. Die Droge besteht aus den nach dem Verblühen gesammelten, rötlichen, weiblichen, gestielten Blüten mit 2 Vorblättern, behaartem, vertieftem, oben verengtem Blütenbecher mit zahlreichen verkümmerten Staubblättern, mehreren Wirteln von Kelchblättern und einem Wirtel kleiner, lanzettlicher, meist abgefallener Kronenblätter. Geruch schwach, Geschmack bitter, kratzend und zusammenziehend. — Bestandteile: Kosin, Kussein. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Lavendelblüten, Flores Lavandulae, von *Lavandula spica* L., einer in Deutschland angebauten Labiate. Kelch bläulichgrau, röhrenförmig, oben etwas erweitert, 10–13nervig, 5 mm lang, behaart, fünfzählig; 4 Zähne kurz, der fünfte bildet ein Läppchen. Blumenkrone blau, mit zweilappiger, größerer Oberlippe und dreilappiger, kleinerer Unterlippe. Staubbeutel der 4 Staubblätter spaltförmig entspringend. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als Stärkungsmittel, Parfüm und Räuchermittel.

Maisnarben, Stigmata Maydis, von *Zea Mays* L., einer europäischen, kultivierten Graminee. Die Droge besteht aus den sehr langen, fadenförmigen, kurz- und zartgewimperten Narben. — Bestandteile: Maizenasäure, fettes Öl. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel.

Malvenblüten, Flores Malvae silvestris, von *Malva silvestris* L., einer europäischen Malvacee. Der 5 mm hohe Kelch ist fünfspaltig, außen von 3 schmalen, spatelförmigen, spitzen, mit ihm verwachsenen Hochblättern umgeben. Die 5, über 2 cm längen, blauen Kronenblätter sind keilförmig bis schmal umgekehrt-eiförmig, an der Spitze tief ausgerandet, am Grunde der Staubblattröhre angewachsen. Geschmack schwach schleimig. Bestandteile: Schleim, Gerbstoff, Farbstoff. Anwendung: Als erweichendes und einhüllendes Mittel.

Nesselblüten (Eisblüte, Hühnernessel), Flores Lamii, von *Lamium album* L., einer deutschen Labiate. Blüten in Scheinquirlen, ca. 25 mm groß, mit weißer, gekrümmter, in einen Kerbzahn erweiterter Blumenröhre, die unter der Kerbe eingesehnürt und innen mit einem schief aufsteigenden Haarkranz versehen ist (MOLLER). Geruch schwach, Geschmack süßlich. — Bestandteile: Gerbstoff, Schleim. — Anwendung: Als blutstillendes und blutreinigendes Mittel.

Pfingstrosen, Flores Paeoniae, von *Paeonia officinalis* L., einer europäischen Ranunculacee. Blüten groß, mit 5 Kelchblättern, 5–8 roten Kronenblättern, vielen Staubgefäßen und 2–5 Fruchtknoten. Geschmack zusammenziehend. Bestandteile: Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Abortivmittel, zu Räucherungen und als Farbstoff.

Rosenblüten, Flores Rosae, von *Rosa centifolia* L., einer europäischen Rosacee. Die Droge besteht aus den getrockneten Kronenblättern. Diese sind querelliptisch oder umgekehrt-herzförmig, kurz genagelt, hellrosa und wohlriechend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Zu Mundwässern als Adstringens.

Saflor, Flores Carthami, von *Carthamus tinctorius* L., einer südeuropäischen Composite. Der spreuborstige Boden der Blütenköpfe hat röhrige, zwitterige, tief fünfspaltige, erst sattgelbe, dann hochrote Blüten. Die Droge besteht aus den beim Eintritte des Welkwerdens, wo die Farbe am saftigsten ist, ausgezupften Blüten. — Bestandteile: Carthamin. — Anwendung: Als Farbstoff (s. unter Farbstoffe, pflanzliche).

Safran, Crocus, die getrockneten Narben von *Crocus sativas* L., einer besonders in Frankreich kultivierten Iridee. Dunkelorangerote bis braunrote, ca. 2 cm lange Fäden, oben mit spatelförmig verbreiteter Platte, die so zusammengerollt ist, daß ihre Längsränder dicht aneinander liegen, so daß oben ein nicht geschlossener Trichter, unten eine Rinne gebildet wird. Der obere Rand des Trichters ist unregelmäßig flach gekerbt-gezähnt. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Farbstoff (Crocin). — Anwendung: Als Gewürz und zu pharmazeutischen Präparaten.

Schafgarbe, Flores Millefolii, von *Achillea millefolium* L., einer europäischen Composite. Köpfchen klein, mehr oder weniger doldenrispig. Hüllkelchblättchen häutig gerandet, länglich-eiförmig. Deckblättchen lineallanzettlich, gekielt, stachelspitzig. Randblüten weiß bis rosa, mit rundlicher, dreizähliger Zunge, die halb so lang ist wie der Hüllkelch. Scheibenblüten gelblichweiß. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Achillein, Gerbstoff. — Anwendung: Als menstruationsbeförderndes, auch als schwaches Abführmittel und Stärkungsmittel.

Stiefmütterchenblüten, Flores Violae tricoloris, von *Viola tricolor* L., einer europäischen Violacee. Blüten gelblich oder hellviolett, langgestielt. Das vordere Blatt der fünfblättrigen Blumenkrone trägt einen Sporn, das mittlere Blattpaar ist am Grunde gebartet. Geschmack bitterlich. — Bestandteile: Violaquercitrin, Salicylsäure. — Anwendung: Gegen Hautleiden und als menstruationsbeförderndes Mittel.

Stockrosen, Flores Malvae arboreae, von *Althaea rosea* Cav., einer in Europa kultivierten Malvacee. Blüten groß, purpurn bis schwarz, ca. 5 cm lang; der innere Kelch ist fünfspaltig, der äußere sechs- bis neunspaltig, beide von Büschelhaaren graufilzig. 5 fast verkehrt-herzförmige Kronenblätter, die quer breiter und ausgeschweift sind, mit weiß-gebartetem Nagel. Geschmack zusammenziehend (HARTWICH). — Bestandteile: Schleim, Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Gurgelmittel und Färbemittel.

Veilchenblüten, Flores Violae odoratae, von *Viola odorata* L., einer europäischen Violacee. Blumenkrone dunkelblau, die 5 Blätter unregelmäßig, das größte mit hohlem Sporn. Die 5 Antheren sind dicht um das Pistill zusammengestellt, aber nicht verwachsen, mit sehr kurzen Filamenten und fast sitzenden, mit Fortsatz versehenen Antheren. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Farbstoff. — Anwendung: Als Hustenmittel und Färbemittel.

Zimtblüten, Flores Cassiae, von *Cinnamomum aromaticum* Nees, einer chinesischen Laurinee. Die Droge besteht aus den verblühten Blüten; rundliche, schwarzbraune, flaschen-, keulen- oder kreiselförmige Körper. Der Kelchsaum krümmt sich nach innen und umschließt den lichter gefärbten, glatten, einfächerigen, pfefferkorngroßen Fruchtknoten. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz.

Zittwerblüten, Flores Cinae, fälschlich auch Zittwersamen genannt, von *Artemisia Cina* Berg, einer in Turkestan und Persien heimischen Composite. Blütenköpfchen oval oder länglich, ca. 2–4 mm lang, 1–1,5 mm dick, gerundet kantig, etwas höckerig, fast kahl, gelbgrün oder bräunlichgrün. Hüllkelch aus 12–20 ovalen bis länglichen, sich dachziegelig deckenden Blättchen bestehend, diese mit farblosem Rande, in der Mitte gekielt. Blütenboden schlank, walzenförmig, kahl. Der Hüllkelch umschließt 3–5 Knöspchen von zwittrigen Röhrenblüten. Geruch eigenartig, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Santonin. — Anwendung: Als Wurmmittel; zur Herstellung von Santonin.

6. Früchte und Fruchtteile.

Anis, Fructus Anisi vulgaris, von *Pimpinella anisum* L., einer in Deutschland kultivierten Umbellifere. Frucht umgekehrt-birnförmig oder breit-eiförmig, seitlich zusammengedrückt, 4–5 mm lang, grünlich bis bräunlich, kurz behaart, mit 10 Rippen versehen. Fugenseite der Teilfrüchte flach, mit heller Mittellinie und seitlich daran mit 2 breiten, dunklen Sekretgängen. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Husten- und Magenmittel; zur Herstellung des ätherischen Öles.

Blaubeeren (Heidelbeeren), Fructus Myrtilli, von *Vaccinium Myrtillus* L., einer europäischen Vacciniee. Beere 4–8 mm dick, kugelig, auf dem etwas abgeflachten Scheitel durch Kelchrand und Griffelnarbe gekrönt, glänzend, schwarz, bläulich bereift, innen purpurn mit vielen Samen, von säuerlich-süßem Geschmack. — Bestandteile: Ericolin, Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Darmadstringens, bei Brandwunden, Ekzem, zu Mundwasser und als Färbemittel.

Bohnenhülsen, Fructus Phaseoli, von *Phaseolus vulgaris* L., einer in Europa angebauten Leguminose. Die Droge besteht aus den von den Samen befreiten Hülsen. Diese sind gerade oder nur wenig gekrümmt, zweiklappig und durch lockere Scheidewände querfächerig. Geschmack eigenartig. — Bestandteile: Inosit. — Anwendung: Gegen Diabetes und als harntreibendes Mittel.

Dillsamen, Fructus Anethi, von *Anethum graveolens* L., einer in Europa kultivierten Umbellifere. Ovale, 4 mm lange, etwas zusammengedrückte Fruchtkchen, mit braunen Tälchen und hellbräunlichen Rippen. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als blähungstreibendes Mittel, als Gewürz.

Elefantenläuse, *Anacardia occidentalia*, die Früchte von *Anacardium occidentale* L., einer westindischen, mittel- und südamerikanischen, in Afrika kultivierten Anacardiacee. 3 cm lange, 2 cm breite, 1,5 cm dicke, nierenförmige Steinfrüchte, unten mit Stielnarbe, glänzend braun, hart, einfächerig, einsamig, Mesocarp mit Balsam erfüllt. Same fleischig, eßbar. — Bestandteile: Cardol, Anacardsäure, Gerbstoff, Harz. — Anwendung: Als hautreizendes Mittel, zum Färben, zur Darstellung von Cardol.

Elefantenläuse, ostindische, *Anacardia orientalia*, von *Semicarpus Anacardium* L. fil. Früchte herzförmig, platt, glänzend, schwarz. — Bestandteile und Anwendung wie vorige.

Fenchel, Fructus Foeniculi, von *Foeniculum vulgare* Mill., einer in Europa kultivierten Umbellifere. Frucht 7–9 mm lang, 3–4 mm breit, länglich-stielrund, glatt, kahl, bräunlichgrün oder grünlichgelb, mit etwas dunkleren Tälchen, 10 Rippen, Randrippen stärker hervortretend. In jedem Tälchen ein starker Sekretgang. Auf der Fugenseite jeder Teilfrucht ein hellerer Streifen und seitlich davon je ein dunkler

Sekretgang. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl. — Anwendung: Als Hustenmittel, zu Augenwässern, als Gewürz.

Hanf samen, Fructus Cannabis, von Cannabis sativa L., einer europäischen Urticacee. Eine nüßchenartige, 3–5 mm lange, 2 mm breite, breit-eiförmige, einsamige, Endosperm nicht enthaltende Schließfrucht. Geschmack ölig. — Bestandteile: Fettes Öl, Harz. — Anwendung: Zu Emulsionen gegen Gonorrhöe und als Vogelfutter.

Hollunderfrüchte, Fructus Sambuci, von Sambucus nigra L., einer europäischen Caprifoliacee. Schwarzviolette, glänzende Steinfrüchtchen, mit saftigem Fleische, eiförmig bis kugelig, bis 6 mm lang, vom Griffel und den kleinen anliegenden Kelchzähnen gekrönt, meist mit 3 Steinen. Geschmack süßlich. — Bestandteile: Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als schweißtreibendes Mittel und als Farbstoff.

Jambulnüsse (Jambu, Jamun, Neredi), Fructus Syzygii Jambolani, von Syzygium jambolanum D. C., einer ostindischen Myrtacee. Früchte 2–2,5 cm lang, bis 13 mm dick, steinbeerartig, außen schwarzbraun, am unteren Ende mit Stielnarbe, oben mit Kelchrest. Samenhaut mit der Steinschale verwachsen. Geschmack süßlich, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Diabetes.

Johannisbrot, Siliqua dulcis, von Ceratonia Siliqua L., einer im Mittelmeergebiet heimischen Caesalpiniacee. Bis 25 cm lange, zusammengedrückte, glänzend dunkelbraune, dünnwandige Hülsen mit süßem, die glatten, rotbraunen, harten Samen tragenden Fruchtmus. Geschmack süß. — Bestandteile: Zucker, Buttersäure. — Anwendung: Als Husten- und Nahrungsmittel.

Judenkirschen, Fructus Alkekengi, von Physalis Alkekengi L., einer europäischen Solanee. Nickende, scharlachrote, kirschengroße, zweifächerige Beeren, welche von einem mennigroten Kelche eingeschlossen sind. — Bestandteile: Physalin. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel, gegen Gicht, auch als Fiebermittel.

Kardamomen, Fructus Cardamomi, von Elettaria cardamomum White et Mat., einer malabarischen Zingiberacee. 10–15 mm lange, 8–10 mm dicke, gelbliche, fein längsgestreifte, im Querschnitt rundlich-dreikantige, dreifächerige, dünnwandige Frucht mit 4–8 zusammengeklebten Samen an der Placenta. Samen mit Mantel, kantig, runzlig, 2–3 mm lang, gefurcht, auf dem Querschnitt nierenförmig, hart. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Magenmittel und als Gewürz.

Koloquinten, Fructus Colocynthis, von Citrullus colocynthis Schrad., einer im Mittelmeergebiet kultivierten Cucurbitacee. Die Droge besteht aus der von der äußersten harten Schicht der Fruchtwand befreiten Frucht. Diese ist kugelig, 6–8 cm im Durchmesser groß, weißlich, sehr leicht. Sie besteht nur aus dem weichen, schwammigen Gewebe der inneren Fruchtwand und der Placenten und enthält zahlreiche, flach-eiförmige, graugelbe bis gelbbraune Samen. Geschmack sehr bitter. — Bestandteile: Harz, Colocynthin, Colocynthidin. — Anwendung: Als narkotisches Abführmittel, gegen Ungeziefer.

Koriander, Fructus Coriandri, von Coriandrum sativum L., einer in Asien und Europa kultivierten Umbellifere. Frucht kugelig, 2–3 mm dick, gelbbraun, am Kelch gekrönt, innen hohl. Die beiden zusammenhängenden Spaltfrüchtchen sind mit 10 welligen Hauptrippen und 12 geraden Nebenrippen versehen. Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl. — Anwendung: Als blähungsbeförderndes Mittel und als Gewürz.

Kreuzdornbeeren, Fructus Rhamni catharticae, von Rhamnus cathartica L., einer europäischen Rhamnacee. 2–6 mm dicke Beeren, der bleibenden Kelchbasis aufsitzend, kugelig, durch den kleinen Griffel kurz gespitzt, glatt, glänzend, schwarz; das lockere, grünlichbraune Fruchtfleisch beim Trocknen stark einschrumpfend. Frucht dann grob-netzrunzlig. 4 Steinkerne. Geschmack eigenartig. — Bestandteile: Rhamnoemodin, Farbstoffe. — Anwendung: Als Abführmittel und harnreibendes Mittel.

Kubeben, Cubebae, von Piper cubeba L. fil., einer südasiatischen, auf Java kultivierten Piperacee. Die noch nicht völlig reifen Steinfrüchte sind 4–5 mm dick, kugelig, graubraun bis grauschwarz, meist stark gerunzelt, am Scheitel mit 3–5 Narbenlappen versehen, am Grunde in einen bis 10 mm langen dünnen Fortsatz ausgezogen. Der unreife, geschrumpfte Same ist am Grunde mit der Fruchtwand verwachsen. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Cubebin, Cubebinsäure, Harz. — Anwendung: Gegen Gonorrhöe.

Kümmel, Fructus Carvi, von Carum carvi L., einer in Europa kultivierten Umbellifere. Teilfrucht bogen- bis sichelförmig gekrümmt, an beiden Enden verjüngt, etwa 5 mm lang, in der Mitte 1 mm dick, glatt, kahl, graubraun, mit 5 schmalen, hellen Rippen. In den 4 Tälchen je 1 großer, dunkelbrauner Sekretgang, auf der flachen Fugenfläche 2 Sekretgänge. Geruch und Geschmack gewürzig. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als blähungstreibendes Mittel und als Gewürz.

Leinkuchen, Placenta Lini, die bei der Leinölfabrikation verbleibenden Preßrückstände. — Anwendung: Zu erweichenden Umschlägen.

Lorbeeren, Fructus Lauri, von Laurus nobilis, einer im Mittelmeergebiet kultivierten Laurinee. Frucht eiförmig, fast kugelig, 10–16 mm lang, 8–14 mm dick, am Grunde mit heller Stielnarbe, oben mit Griffelrest. Fruchtwand braunschwarz oder blauschwarz, runzlig, 0,5 mm dick, leicht zerbrechlich, mit der auf der Innenseite braunen, glänzenden Samenschale verklebt. Keimling stark geschrumpft, dickfleischig, bräunlich, hart, lockerliegend. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl. — Anwendung: Zur Darstellung von Lorbeeröl und als Gewürz.

Mohnköpfe, Fructus Papaveris, von Papaver somniferum L., einer deutschen Papaveracee. Die unreifen, getrockneten Früchte von grauer Farbe, fast kugeliger Gestalt, 3–3,5 cm lang, ohne Samen 3–4 g schwer. Sie sind mit einer großen, mehrlappigen, flachen Narbenscheibe gekrönt. Die Basis geht wulstig in den Fruchtstiel über. Bevor man die unreifen, geschnittenen Mohnkapseln anwendet, entferne man die Samen. Sie sind von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Spuren von Opiumbasen. — Anwendung: Als Beruhigungsmittel in der Kinderpraxis.

Mutternelken, Anthophylli, von Jambosa caryophyllus Niedenzu, einer auf den Molukken heimischen Myrtacee. Die nicht ausgereiften Beeren, 2,5 cm lang, 8 mm dick, einfächerig und einsamig, an der Spitze mit den 4 Kelchzipfelresten, schwarzbraun, Embryo dunkelbraun, mit dicken, harten, gefalteten Keimblättern. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Caryophyllen, Stärke. — Anwendung: Als Gewürz.

Myrobalanen, Myrobalani, die Früchte von Terminalia Chebula Retz., einer ostindischen Combretacee. Früchte 3–5 cm lang, 1,5–2,5 cm dick, etwas kantig, gelbbraun. Geschmack zusammenziehend. — Bestandteile: Tannin, Gallussäure, Harz. — Anwendung: Als zusammenziehendes Mittel und als Gerbstoff.

Paprika (spanischer Pfeffer), Fructus Capsici, von Capsicum annuum L., einer südeuropäischen, kultivierten Solanee. Frucht kegelförmig, 5–12 cm lang, bis

4 cm dick, mit dünner, gelber, roter, glatter, meist fein quergestrichelter, brüchiger Fruchtwand, im oberen Teil hohl, im unteren zwei- bis dreifächerig, hier an einer zentralen Placenta zahlreiche hellgelbe, scheibenförmige Samen von 4–5 mm Durchmesser tragend. Kelch flach, meist fünfzählig, etwas lederig, bräunlichgrün, sich in einen gekrümmten Fruchtsiel fortsetzend. Geschmack sehr scharf. — Bestandteile: Fett, Capsicin, Farbstoff. — Anwendung: Als Gewürz, auch zu hautreizenden Präparaten.

Petersiliensamen, Fructus Petroselini, von Petroselinum sativum Hoffm., einer in Deutschland kultivierten Umbellifere. Frucht ca. 2 mm lang, von den Seiten zusammengedrückt, deutlich zweiknöpfig, von den kegeligen Griffelpolstern mit zurückgebogenen Griffeln gekrönt, dunkel-grünlichgrau, mit ziemlich gleichweit entfernten, stumpfen, schmalen, hellgelblichen Rippen; die breiten Tälchen konvex ihre Ölstriemen verhältnismäßig breit, 2 weitere Striemen auf der Fugenseite etwa halbwegs zwischen Rand und Mitte. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Apiol, Apiolin, Apiin. — Anwendung: Als harn- und menstruationsbeförderndes Mittel, auch gegen Fieber.

Pfeffer, schwarzer, Piper, die unreifen Früchte von Piper nigrum L., einer in Ostindien und auf den Molukken heimischen Piperacee. Ca. 5 mm dicke, runde, geschrumpfte, einsamige Beeren, deren 0,5 mm dicke Schale mit dem hohlen Samen verwachsen ist. Der weiße Pfeffer besteht aus den von der Fruchtschale befreiten Körnern des reiferen schwarzen Pfeffers. Geruch und Geschmack scharf, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Piperidin, Chavicin. — Anwendung: Als Gewürz.

Pomeranzen, unreife, Fructus Aurantii immaturi, von Citrus aurantium L., subspecies amara L., einer südeuropäischen Aurantiacee. Frucht fast kugelig, 5–15 mm im Durchmesser, sehr hart, grau, matt, vertieft punktiert. Auf dem Querschnitt zahlreiche Sekretbehälter, in der Mitte 8–12 Fruchtknotenächer um eine Mittelsäule, mit je mehreren, in den behaarten Ächern liegenden Samen. Geruch aromatisch, Geschmack aromatisch und bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hesperidin. — Anwendung: Als bitteres Magenstärkungsmittel und zur Likörfabrikation.

Sternanis, Fructus Anisi stellati, von Illicium anisatum Lour., einer südeuropäischen Magnoliacee. Früchte meist zu 8 sternförmig beisammen, oft noch auf dem gekrümmten Stiele sitzend. Die einzelne, holzige Balgfrucht kahnförmig, oberer Rand etwas aufwärts gebogen, ebenso wie die geschälerte Spitze. Außenseite matt, braun, unregelmäßig gerunzelt, Innenfläche glatt, glänzend, braun. Same glänzend gelbbraun, elliptisch, flachgedrückt, scharfkantig. Geruch aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Anissäure, Gerbstoff. — Anwendung: Als Hustenmittel, Magenmittel und Gewürz.

Röhrencassia, Cassia fistula, Früchte von Cassia fistula L., einer südasiatischen und südamerikanischen Caesalpiniacee. 30–60 cm lange, ca. 2 cm dicke, kurz gestielte, zylindrische Hülsen, stumpf, mit kurzen Spitzchen, glatt, schwarzbraun, mit 2 breiten Nähten, innen durch dünne, holzige Querwände in viele einsamige, mit süßer Pulpa erfüllte Ächer geteilt. Geschmack süß. — Bestandteile: Zucker, Gummi, Gerbstoff. — Anwendung: Als Abführmittel.

Tamarindenmus, Pulpa Tamarindorum, das Fruchtmus von Tamarindus indica L., einer ostindischen Caesalpiniacee. Geschmack säuerlich-süß. — Bestandteile: Zucker, Weinsäure, Citronensäure, Apfelsäure und deren Salze. — Anwendung: Als Abführmittel.

Vanille, Fructus Vanillae, von Vanilla planifolia Andr., einer in Mexiko Westindien, auf Réunion, Isle de France und den Seychellen angebauten Orchidee. Die Droge besteht aus der nicht ausgereiften, einem eigentümlichen Gärungsprozeß

unterzogenen Frucht. Diese ist 20–30 cm lang, bis 1 cm dick, tief gefurcht, am unteren Ende sich in den gebogenen Stiel verschmälernd. Oberfläche glänzend schwarzbraun, mit Vanillinkristallen besetzt. In das schwarze, salbenartige Fruchtfleisch sind sehr zahlreiche Samen eingebettet. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Vanillin, Vanillasäure, Balsam. — Anwendung: Als Gewürz und Aphrodisiacum.

Wacholderbeeren, Fructus Juniperi, von Juniperus communis L., einer europäischen Conifere. Frucht kugelig, 7–9 mm dick, violett, blau bereift, am oberen Ende mit dreistrahligem, geschlossenem Spalt. 3 kleine, harte Samen im krümeligen Fruchtfleisch, eilänglich, stumpf dreikantig, scharf gekielt. Geruch aromatisch, Geschmack würzig und süß. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel, zu Räucherungen, als Gewürz und zur Likörfabrikation.

7. Samen, Samentteile und Sporen.

Arecanüsse (Betelnüsse), Semen Arecae, die von der Fruchtwand befreiten Samen von Areca catechu L., einer ostindischen Palme. Kegelförmige, bis 3 cm hohe, ca. 2,5 cm dicke, hellbraune, an der Oberfläche netzaderige Samen von schwach zusammenziehendem Geschmack. — Bestandteile: Arecolin, Arecaidin, Arecain, Guavacin. — Anwendung: Als Wurmmittel und Darmadstringens, auch als Kaumittel.

Bärlappsamen, Lycopodium, die Sporen von Lycopodium clavatum L., einer europäischen Lycopodiacee. Feines, gelbes, gleitendes, auf dem Wasser schwimmendes Pulver. Die einzelnen Sporen sind von 3 ziemlich flachen und einer gewölbten Fläche begrenzt. — Bestandteile: Fettes Öl. — Anwendung: Als Streupulver und in der metallurgischen Technik (s. auch Lycopodium).

Bilsenkrautsamen, Semen Hyoscyami, von Hyoscyamus niger L., einer europäischen Solanee. Ca. 1 mm lange, glatte, nierenförmige, fein punktierte, hell graubraune, fast geruchlose, bitter und scharf schmeckende Samen. — Bestandteile: Hyoscin, Hyoscyamin. — Anwendung: Zur Darstellung von Hyoscyamin.

Bockshornkleesamen, Semen Foenugraeci, von Trigonella foenum graecum L., einer in Kleinasien und Mitteleuropa kultivierten Papilionacee. Ca. 3 mm lange und 2 mm dicke, etwas rautenförmige, kantige, glatte, gelbbraunliche oder harte, fein punktierte Samen mit Nabel in der Mitte der Kante, von dort aus 2 Furchen fast diagonal verlaufend. Samenschale dünn und zähe, Endosperm glashell, hornartig. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl, Trigonellin, Schleim. — Anwendung: Als Tierarzneimittel.

Bohnen, weiße, Fabae, die Samen von Phaseolus vulgaris L., einer kultivierten Papilionacee. Samen oblong oder etwas nierenförmig, weiß, ohne Arillus. Der kleine Nabel ist elliptisch oder kurz-linealisch. — Bestandteile: Stärke, Legumin. — Anwendung: Als Bohnenmehl zu Umschlägen. Nahrungsmittel.

Calabarbohnen, Fabae calabaricae, von Physostigma venenosum Balf., einer in Westafrika heimischen Papilionacee. Längliche, dicke, von einer langen Randfurche durchzogene, dunkelrotbraune Samen mit 2 großen, weißen Cotyledonen. Bestandteile: Physostigmin (Eserin), Calabarin, Eseridin, Phytosterin. — Anwendung: Zur Herstellung des Physostigmins.

Colanüsse, Nuces Colae, die Samen von Sterculia acuminata Beauv., einer west- und zentralafrikanischen Sterculiacee. Die Droge besteht aus den beiden dunkelbraunen, getrocknet holzigen Keimblättern. — Bestandteile: Coffein, Theobromin, Colatin. — Anwendung: Zur Herstellung anregender Präparate.

Crotonsamen, Semen Crotonis, von Croton Tiglium L., einer ostindischen Euphorbiacee. Samen rötlichbraun, 10–12 mm lang, 8 mm dick, stumpf-eiförmig, auf der Bauchseite etwas verflacht, zwischen Bauch- und Rückenseite mit einem Rande. Geschmack stark brennend. — Bestandteile: Fettes, Crotonolsäure enthaltendes Öl. — Anwendung: Zur Herstellung des stark drastisch abführenden fetten Öles (s. Crotonöl, Bd. III, 590).

Eicheln, Glandes Quercus, die von der Samenschale befreiten Samen von Quercus robur L., der europäischen Eiche, einer Cupulifere. Glatte, harte, spröde, gelbbraune, glänzende Keimblätter von zusammenziehendem Geschmack. — Bestandteile: Fettes Öl, Gerbstoff, Quercit. — Anwendung: Zu Eichelkaffee und Eichelkakao.

Ignatiusbohnen, Fabae St. Ignatii, von Ignatia amara (Strychnos Ignatii Berg.), einer auf den Philippinen heimischen Strychnee. 2–3 cm lange, abgerundet kantige Samen mit graugelber bis violett-schwärzlicher, feinkörniger Oberfläche. — Bestandteile: Strychnin, Brucin, Igasursäure. — Anwendung: Als Tonicum.

Krähenaugen (Brechnüsse), Semen Strychni, von Strychnos nux vomica L., einer südasiatischen und nordaustralischen Loganiacee. Scheibenförmige, 2–2,5 cm breite, 3–5 mm dicke, graue, seidenglänzende, sehr harte Samen, mit Nabel in der Mitte der flachen Seite. Endosperm hornartig. Geschmack bitter. — Bestandteile: Strychnin, Brucin, Loganin, Igasursäure. — Anwendung: Als Tonicum bei Lähmungen, zur Herstellung von Strychnin und Brucin.

Kürbiskerne, Semen Cucurbitae, von Cucurbita Pepo L., einer europäischen Cucurbitacee. Bis 20 mm lange, ca. 10 mm breite, flache, eiförmige oder längliche, wulstig gerandete Samen. — Bestandteile: Fettes Öl, Harz. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Leinsamen, Semen Lini, von Linum usitatissimum L., einer in allen Erdteilen kultivierten Linee. 4–6 mm lange, 2–3 mm breite, 1 mm dicke, an einem Ende abgerundete, am anderen zugespitzte, fein genabelte, braune, glänzende Samen mit spröder Schale. Geschmack ölig und schleimig. — Bestandteile: Fettes Öl, Schleim. — Anwendung: Zu erweichenden Umschlägen, gegen Diabetes, bei Verbrennungen, zur Darstellung des Leinöles.

Mandeln, bittere, Amygdalae amarae, die Samen von Prunus amygdalus Stokes, einer im Mittelmeergebiet angebauten Prunoidee. Ca. 2 cm lange, bis 1,2 cm breite, platte, an einem Ende zugespitzte, am anderen Ende abgerundete, braune, runzlige, schülfrige Samen von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Fettes Öl, Amygdalin, Zucker. — Anwendung: Zum Aromatisieren von Marzipan, als Küchengewürz, zur Herstellung von Amygdalin.

Mandeln, süße, Amygdalae dulces. Abstammung und Beschaffenheit wie vorige, aber nicht amygdalinhaltig. — Anwendung: Zu Mandelmilch, zur Herstellung von Marzipan, als Nahrungsmittel.

Mohnsamen, Semen Papaveris, von Papaver somniferum L., einer europäischen, kultivierten Papaveracee. Nierenförmige, 1–1,5 mm lange, weißliche oder blaue Samen mit leistenförmig verdickter Oberfläche. Geschmack ölig, eigenartig. — Bestandteile: Fettes Öl, Eiweiß. — Anwendung: Zu Emulsionen, zur Herstellung von Mohnöl, als Nahrungsmittel.

Muskatblüte, Macis, der Arillus von Myristica fragrans Houtt., einer indischen Myristicacee. Gelbrötliche, spröde, etwas durchscheinende, einfache oder verzweigte, hin- und hergebogene, aromatisch riechende und schmeckende Lappen. — Bestandteile: Fettes und ätherisches Öl. — Anwendung: Als blähungsbeförderndes Mittel und als Gewürz.

Muskatnüsse, Semen Myristicae, von *Myristica fragrans* Houtt., einer in Südasien und auf den Molukken angebauten Myristicacee. Bis 3 *cm* lange, bis 2 *cm* dicke, stumpf eiförmige Samen mit bräunlicher, durch Kalk bestäubter, netzrunzlicher Oberfläche mit flacher Längsfurche und am stumpfen Ende einer dem Nabel entsprechenden Warze, am spitzen Ende mit einer Vertiefung. Geruch und Geschmack würzig. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl, Myristicin. — Anwendung: Als magen- und darmanregendes Mittel und als Gewürz.

Mutterblätter, Folliculi Sennae, die Samenhülsen von *Cassia obovata* Colladon und anderen C.-Arten, ägyptischen Caesalpiniaceen. Ca. 4 *cm* lange, 2 *cm* breite, papierartige, flache, längliche oder ovale oder rautenförmige oder etwas gekrümmte Gebilde (eigentlich Früchte) mit den Samen. — Bestandteile: Kathartinsäure. — Anwendung: Als Abführmittel.

Paternostererbsen (Jequiritysamen, Abrusbohnen), Semen Jequirity von *Abrus precatorius* L., einer ostindischen Papilionacee. Erbsengroße, scharlachrote, glänzende, am Nabel einen schwarzen Fleck besitzende Samen. — Bestandteile: Abrin. — Anwendung: In der Augenheilkunde. Zu Rosenkränzen.

Piment (Nelkenpfeffer), Semen Amomi, von *Myrtus pimenta* L., einer ost- und westindischen Myrtacee. Kugelige, 6 *mm* dicke, meist zweifächerige und zweisamige graubraune, in unreifem Zustande geerntete Beeren. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoffe. — Anwendung: Als Gewürz.

Purgiernuß, Semen Jatrophas Curcas, von *Jatropha Curcas* L., einer westindischen und südamerikanischen Euphorbiacee. Ca. 2 *cm* lange, schwärzliche, hellrissige, an der Spitze eine hellrissige Carunculanarbe zeigende Samen, deren Epidermiszellen braunen Inhalt besitzen. Geruch und Geschmack eigentümlich. — Bestandteile: Fettes Öl, Curcin. — Anwendung: Als starkes Abführmittel.

Ricinusbohnen, Semen Ricini, von *Ricinus communis* L., einer europäischen, indischen und afrikanischen Euphorbiacee. 8–20 *mm* lange, 4–10 *mm* breite, ovale, etwas flächgedrückte, auf der Rückenfläche in ein Spitzchen auslaufende, mit weißer Caruncula und wenig auffallendem Nabel versehene Samen mit harter, zerbrechlicher, glatter, mit bunten Bändern gezeichneter Schale, weißem Endosperm und großen Cotyledonen. — Bestandteile: Fettes Öl und giftiges Ricin. Anwendung: Zur Herstellung des Ricinusöles.

Senf, schwarzer, Semen Sinapis, von *Brassica nigra* L., einer europäischen, kultivierten Crucifere. Same kugelig, 1–1,5 *mm* dick mit rotbrauner, stark netzig-grubiger Schale. Ohne Endosperm, mit gefalteten Keimblättern. Geschmack scharf. — Bestandteile: Sinigrin, Myrosin, fettes Öl, Sinapin. — Anwendung: Zu hautreizenden Umschlägen, als Gewürz, zur Herstellung des Senföles.

Senf, weißer, Semen Erucae, von *Sinapis alba* L., einer in Europa kultivierten Crucifere. Fast kugelige, 2 *mm* dicke, gelbe, grubig punktierte, scharf schmeckende Samen. — Bestandteile: Sinalbin, Myrosin, Erucasäure. Anwendung: Als Gewürz.

Strophanthussamen, Semen Strophanthi, von *Strophanthus Kombe* Oliv., einer zentralafrikanischen Apocynacee. 9–15 *mm* lange, 3–5 *mm* breite, lanzettliche, flache, oben zugespitzte, behaarte, graugrünliche, schwach glänzende Samen. Querschnitt wird durch Schwefelsäure grün gefärbt. Geschmack bitter. Bestandteile: Strophanthin, fettes Öl, Cholin, Trigonellin. Anwendung: Als Herzmittel.

Tonkabohnen, Fabae Tonco, von *Dipteryx oppositifolia* Aubl., einer im tropischen Amerika heimischen Caesalpiniacee. 4–5 *cm* lange, ca. 1 *cm* breite, längliche, glatte, schwarze, fettglänzende, runzlige, angenehm riechende Samen. — Bestandteile: Cumarin. — Anwendung: In der Parfümerie.

Zeitlosensamen (Herbstzeitlosensamen), Semen Colchici, von *Colchicum autumnale* L., einer europäischen Liliacee. Fast kugelige, oft etwas kantige, etwas zugespitzte, 2–3 mm dicke, matt rotbraune, sehr harte, fein grubig punktierte, fein runzlige Samen. Geschmack bitter. — Bestandteile: Colchicin, fettes Öl. — Anwendung: Gegen Gicht und Rheumatismus.

8. Rinden.

Angosturarinde, Cortex Angosturae, von *Cusparia trifoliata* Willd., einer südamerikanischen und westindischen Rutacee. Ca. 20 cm lange, 5 cm breite, 3 mm dicke, mit hellem Kork bedeckte, rissig gefelderte, innen rötliche und oben leicht zerbrechende Rinnen von aromatischem Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Cusparin, Angosturin, Gallipin. — Anwendung: Als Fiebermittel und zur Likörfabrikation.

Ararobarinde, Cortex Ararobae, von *Sickinga rubra* Schum., einer brasilianischen Rubiacee. Bittere, adstringierende Rinde. — Bestandteile: Ein Alkaloid Aribin, Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Fiebermittel, Gerbstoff und Färbemittel.

Black-Haw, Cortex Viburni prunifolii, von *Viburnum prunifolium* L., einer nordamerikanischen Caprifoliacee. Kleine, glänzende, purpurbraune, mit Warzen besetzte, innen glatte, weißglänzende, kurz brechende, zusammenziehend und bitter schmeckende Stücke. — Bestandteile: Viburnin, Gerbstoff. — Anwendung: Als uterines Sedativum.

Cascarillenrinde, Cortex Cascarillae, von *Croton eluteria* Benrüt., einer westindischen Euphorbiacee. Kurze, harte, ca. 1 cm weite Röhren oder Rinnen. Die Rinde ist 0,5–2 mm dick, weißlich, hellgrau, rissig, an den entblößten Stellen graugelblich bis braun. Innenseite graubraun. Bruch glatt, hornartig. Geruch und Geschmack gewürzig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoff, Cascarillin. — Anwendung: Als aromatisches Bittermittel und Stärkungsmittel.

Chaborrarinde, Cortex Alcornocco, von *Bowdichia virgilioides* A. et B., einer Caesalpiniacee aus Venezuela. Geruch schwach, Geschmack bitter. — Bestandteile: Gerbstoff, Alcornin. — Anwendung: Als Tuberkulosemittel und als Gerbstoff.

Chinarinde, Cortex Chinae, von *Cinchona succirubra* Pav., einer in Südamerika heimischen, in Ostindien angebauten Rubiacee. Die 2–5 mm dicke, getrocknete Stamm- und Zweigrinde der angebauten Pflanzen. Röhren oder Halbröhren von 1–4 cm Durchmesser. Die graubräunliche Außenseite zeigt grobe Längsrünzeln und feine Querrisse, die rotbraune Innenseite ist fein längsstreifig. Bruch mürbe, nach außen zu ziemlich glatt, nach innen kurzfasrig. Die Längsbruchfläche zeigt zahlreiche weiße Punkte in der rotbraunen Grundmasse. Geruch schwach, eigenartig, Geschmack stark bitter, zusammenziehend. Auch eine Reihe anderer Cinchona-Arten liefert Chinarinde. Diese Sorten sind unter den Bezeichnungen „China flava“, „China fusca“, „China rubra“, „China succirubra“ u. s. w. im Handel. — Bestandteile: Chinaalkaloide (s. d. Bd. III, 354), Chinarot, Chinasäure, Chinagerbsäure. — Anwendung: Als Fiebermittel, magenstärkendes Mittel und zur Darstellung von Chinaalkaloiden.

Ciporinde, Cortex Anchietiae, von *Anchietea salutaris* St. Hil., einer brasilianischen Violacee. Zur Verwendung gelangt die bitter schmeckende Wurzelrinde. — Bestandteile: Anchietin. — Anwendung: Bei Syphilis, Hautleiden, gegen Keuchhusten.

Citronenschale, Cortex Citri fructus, von *Citrus medica* Riss., einer in Italien und Spanien heimischen Aurantiacee. Die getrocknete, spiralg abgeschälte

Fruchtwand, außen bräunlichgelb, durch Sekretbehälter grubig punktiert, innen weißlich. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Hesperidin. — Anwendung: Als Geschmacksverbesserungsmittel und als Gewürz.

Condurangorinde, Cortex Condurango, von Marsdenia condurango Reichenbach fil., einer in Ecuador und Peru heimischen Asclepiadee. 2–3 mm dicke, röhren- oder rinnenförmige, oft verbogene Stücke, außen braun, höckerig, innen hellgraubraun, grob längsstreifig. Bruch gelblichgrau, körnig, bei jüngeren Rinden faserig. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Condurangin und andere Glykoside. — Anwendung: Gegen Magenleiden und zur Likörfabrikation (vgl. auch unter Condurangopräparate, Bd. III, 585).

Cotorinde, Cortex Coto, von Palicourea densiflora (?), einer bolivianischen Lauracee (?). Ca. 8 cm breite, 12 mm dicke, halblache, schwarze, harte, braune Stücke von gewürzigem Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoff, Cotoin und Dicotin. — Anwendung: Gegen Dysenterie (vgl. auch Cotoin, Bd. III, 588).

Dogwood Bark, Cortex Piscidia, von Piscidia erythrina Jacq., einer westindischen Papilionacee. Sehr harte, auf dem Bruche blätterig-splitterige Wurzelrinde. — Bestandteile: Gerbstoff, Piscidin. — Anwendung: Bei Asthma, Husten und Kramp fzuständen.

Eichenrinde, Cortex Quercus, von Quercus robur L., einer europäischen Cupulifere. 1–2 mm dicke, röhrenförmig zusammengerollte, außen bräunliche bis silbergraue, glatte, glänzende, mit spärlichen Korkwarzen besetzte, innen braunrote, matte, unregelmäßige Längsleisten zeigende Rinde von schwach bitterem, zusammenziehendem Geschmack. — Bestandteile: Gerbstoff, Quercin, Quercit. — Anwendung: Als zusammenziehendes Mittel und als Gerbstoff.

Faulbauminde, Cortex Frangulae, von Rhamnus frangula L., einer europäischen Rhamnacee. Die Droge besteht aus der mindestens 1 Jahr gelagerten, außen graubraunen, unter der Korkschiebt roten, zahlreiche weißliche Korkwarzen tragenden, innen rotgelben bis bräunlichen, in Kalkwasser sich rötenden, süßlich-bitter schmeckenden Rinde. — Bestandteile: Frangulasäure, Frangulin, Emodin. — Anwendung: Als Abführmittel.

Faulbauminde, amerikanische, Cortex Rhamni Purshianae, Cascara Sagrada, von Rhamnus Purshiana De Cand., einer californischen Rhamnacee. Die mindestens seit einem Jahre geerntete Rinde; rinnen- oder röhrenförmige, oft verbogene, 2–5 mm dicke, außen graue bis graubraune, innen braune Stücke mit glatter, schwach glänzender Oberfläche, die oft von Flechten besetzt ist. Die Innenseite ist fein längsstreifig; Bruch kurzfasrig. Geruch eigenartig, Geschmack schwach bitter. — Bestandteile: Emodin, Frangulin, Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Als Abführmittel.

Fieberbauminde, Cortex Alstoniae, von Alstonia constricta F. v. M., einer australischen Apocynce. Geschmack sehr bitter. — Bestandteile: Alstonitin und Porphyridin. — Anwendung: Als Fiebermittel.

Granatrinde, Cortex Granati, von Punica granatum L., einer südeuropäischen Myrtacee. Wurzel- und Zweigrinde, 1–3 mm dick, grau, im Bruch glatt, gelblich. Die Zweigrinde oft mit schwarzen Flechten besetzt. Geschmack herb. — Bestandteile: Pelletierin, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Bandwurm.

Hamamelisrinde, Iditch Hazel bark, Cortex Hamamelidis, von Hamamelis virginiana L., einer nordamerikanischen Hamamelidee. Röhren-, halbröhren- oder bandförmige, bis 2 cm breite, 1–2 mm dicke, blaßrötliche, teilweise mit silberfarbenem Kork bedeckte Stücke von herbem Geschmack.

Monesiarinde, Cortex Monesiae, von Chrysophyllum glycyphloeum Casar. einer brasilianischen Sapotacee. Harte, schwere, mit dicker Borke bedeckte, im Bruch ebene, dunkelrotbraune Stücke. — Bestandteile: Saponin, Gerbstoff, Hivurahe n — Anwendung: Gegen Husten und als Magenmittel.

Mururé, Cortex Mururé, Mercurio végétal, von Urostigma cystopodum Migg., einer brasilianischen Urticacee. Die frische Rinde enthält einen drastisch wirkenden Saft. — Bestandteile: Fettes Öl, Alkaloide. — Anwendung: Als drastisches Abführmittel, bei Syphilis und Rheumatismus.

Pomeranzenschale, Cortex Aurantii fructus, von Citrus aurantium L., Subspecies amara L., einer im Mittelmeergebiet kultivierten Aurantiacee. Die getrocknete, äußere Schicht der in Längsvierteln abgezogenen Fruchtwand von reifen Früchten. Die Außenseite ist grob höckerig, braun, die Innenseite weißlich. Der Querschnitt zeigt Sekretbehälter. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hesperidin, Hesperidinsäure, Aurantiamarin. — Anwendung: Als Bittermittel und in der Likörfabrikation.

Quassiarinde, Cortex Quassiae, von Quassia amara L., einer zentralamerikanischen und westindischen Simarubee. 1–2 mm dicke, braune Röhren von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Quassiin und Harz. — Anwendung: Als bitteres Magenmittel.

Quebrachorinde, Cortex Quebracho, von Aspidosperma Quebracho blanco Schlechtd., einer argentinischen Apocynacee. Tief zerklüftete, außen gelbe bis rotbraune, innen hellbraune, bittere Rinde. — Bestandteile: Aspidospermin, Quebrachin, Quebrachamin, Aspidosamin. — Anwendung: Als Fiebermittel, gegen Asthma und Atemnot.

Quillajarinde, Cortex Quillajae, Seifenrinde von Quillaja saponaria Mol., einer südamerikanischen Rosacee. Von der Borke befreite, flache oder wenig rinnenförmige, oft über 10 cm breite, gegen 1 m lange, bis 1 cm dicke, gelblich-weiße, außen grob längsgestreifte, innen ziemlich glatte, leicht in dünne Platten spaltbare Rinde von kratzendem Geschmack. — Bestandteile: Sapotoxin, Quillajasäure. — Anwendung: Als Expectorans und als Waschmittel.

Ruhrinde, Cortex Simarubae, Wurzelrinde von Simaruba amara Aubl., einer in Guiana heimischen Simarubee. 2–4 mm dicke, flache oder gerollte Stücke oder Röhren, außen höckerig, runzlig, stellenweise weißlich, sonst gelblichrot, rau. — Bestandteile: Quassiin. — Anwendung: Gegen Dysenterie.

Sassyrinde, Cortex Erythrophloei, von Erythrophloeum guineense P. Don., einer westafrikanischen Caesalpiniacee. Bis 12 mm dicke, harte, schwere, rotbraune, außen rissige Platten von grobkörnigem, fast splitterigem Bruch. Geschmack schwach zusammenziehend. — Bestandteile: Erythrophloein. — Anwendung: Als Herzmittel.

Sucuubarinde, Cortex Plumierae acutifoliae, von Plumiera sucuba R. Spruce, einer brasilianischen und javanischen Apocynacee. — Bestandteile: Agoniadin und Plumierasäure. — Anwendung: Als Fiebermittel, Wurmmittel und Menstruationsmittel.

Traubenkirschenrinde, virginianische, Cortex Pruni virginianae, von Prunus virginiana L., einer nordamerikanischen Rosacee. Die frische Rinde riecht und schmeckt nach bitteren Mandeln. — Bestandteile: Amygdalin, Gerbstoff. — Anwendung: Als stärkendes und Fiebermittel.

Wahoorinde, Cortex Evonymi, von Evonymus atropurpureus Jacq., einer nordamerikanischen Celastrinee. Die Droge besteht aus der Wurzelrinde. — Bestandteile: Evonymin. — Anwendung: Gegen Leberleiden.

Wintersrinde, Cortex Winteranus, von *Drimys Winteri* Forst., einer zentral- und südamerikanischen Magnoliacee. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff, Harz. — Anwendung: Gegen Skorbut und als Antiperiodicum.

Wurmrinde, Cortex Andirae, von *Andira retusa* Kth., einer westindischen und mexikanischen Papilionacee. Bitter schmeckend. — Bestandteile: Ein Glykosid „Andisin“. — Anwendung: Als Abführmittel und Wurmmittel.

Yohimberinde, Cortex Yohimboae, von *Corynanthe Yohimbe* Schum., einer westafrikanischen Rubiacee. 4–8 mm dicke, mit graubraunem Kork bedeckte, innen zimtbraune, im Bruche weiche und kurzfaserige, schwach bitter schmeckende Rinde. — Bestandteile: Yohimbin. — Anwendung: Als Aphrodisiacum.

Zimt (Ceylonzimt), Cortex Cinnamomi acuti Ceylanici, von *Cinnamomum ceylanicum* Breyn, einer auf Ceylon kultivierten Laurinee. Ca. 0,35–0,7 mm dicke, hellbraune, außen fein längsstreifige Rindenstücke, welche zu Röhren oder Doppelröhren eingerollt und zu mehreren ineinandergeschoben sind. Geruch und Geschmack eigenartig aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz und zur Darstellung von Zimtöl.

Zimt, chinesischer, Cortex Cinnamomi Cassiae, von *Cinnamomum aromaticum* Nees, einer südasiatischen Laurinee. Fußlange Röhren oder rinnenförmige Stücke, 0,5–3 cm weit, 1–3 mm dick, innen braun, mit bräunlichgrauem, rissigem Kork bedeckt oder vom Kork befreit und dann nur ca. 1 mm dick, hellbraun und längsadrig. Geruch und Geschmack eigenartig, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz und zur Darstellung von Zimtöl.

Zimt, weißer, Cortex Canellae albae, von *Winterana canella* L., einer westindischen Canellacee. Rinnenförmige, brüchige Stücke mit hellgelber, meist ebener Innenfläche und unebener, heller Außenfläche. Geruch und Geschmack schwach aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl (Eugenol, l-Pinen, Cineol, Caryophyllen), Mannit. — Anwendung: Als Magenmittel und als Gewürz.

9. Hölzer.

Blauholz, Campecheholz, Lignum campechianum (s. d. Bd. II, 541). — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hämatoxylin, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Durchfall und Ruhr, insbesondere als Färbemittel.

Guajacholz (Pockholz), Lignum Guajaci, von *Guajacum officinale* L. und *G. sanctum* L., westindischen und zentralamerikanischen Zygophyllaceen. Das braune oder grünbraune, feste, harte, in Wasser untersinkende Kernholz. — Bestandteile: Harz, Saponin. — Anwendung: Als Blutreinigungsmittel und zur Darstellung von Guajacharz und Guajacsaponin.

Potenholz, Lignum Muira puama, Muira-puama, von *Liriosma ovata*, einer brasilianischen Oleacee, oder von *Acanthea virilis*, einer Acanthacee. Gelbes bis graubraunes Holz mit schwarzen Flecken. — Bestandteile: Aromatisches Harz. — Anwendung: Als Aphrodisiacum.

Quassiaholz, Lignum Quassiae, von *Quassia amara* L., einer südamerikanischen Simarubee, und von *Pikrasma excelsa* Planch., einer auf Jamaica heimischen Simarubee. Gelblichweißes oder hellgelbliches, leicht spaltbares, stark bitter schmeckendes Holz. — Bestandteile: Quassiin, Quassol, Pikrasmin. — Anwendung: Als bitteres Magenstärkungsmittel, als Fliegengift und als Hopfensurrogat.

Rotholz (Fernambukholz), Lignum Fernambuc, von *Caesalpinia echinata* Lam., einer im tropischen Amerika heimischen Caesalpiniacee. Die Droge besteht

aus dem roten Kernholz. — Bestandteile: Farbstoff. — Anwendung: Als Färbemittel (s. auch Rotholz unter Farbstoffe, pflanzliche).

Sandelholz, *Lignum santalinum*, von *Santalum album* L., einer ostindischen Santalinee. Das weiße Splintholz, rötlich und dunkel, konzentrisch gezont, hart und schwer, von aromatischem Geruch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Räuchermittel und zur Herstellung von Sandelöl.

Sandelholz, rotes, *Lignum santalinum rubrum*, von *Pterocarpus santalinus* L. fil., einer ostindischen Papilionacee. Das braunrote, harte, dichte und schwere, seidig glänzende, blutrote Kernholz, von schwachem, aromatischem Geruch. — Bestandteile: Santalin, Santal, Pterocarpin, Harz, Gerbstoffe. — Anwendung: Als blutreinigendes und Fiebermittel.

Sassafrasholz, *Lignum Sassafras*, von *Sassafras officinale* Nees v. Esenb., einer nordamerikanischen Laurinee. Das leichte, gut spaltbare, rötliche oder braunrötliche, fenchelartig riechende und aromatisch süßliche Wurzelholz. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als harntreibendes und Blutreinigungsmittel.

Tupelo-Quellholz, *Lignum Tupelo*, von *Nyssa aquatica* L., einer nordamerikanischen Santalacee. Das schwammige, leichte Wurzelholz. — Anwendung: Zu Quellstiften zur Erweiterung von Kanälen.

10. Drüsen.

Kamala, von *Mallotus philippinensis* Müller Argov., einer auf den Philippinen heimischen Euphorbiacee. Der aus Drüsen und Büschelhaaren der Epidermis der Früchte bestehende Überzug, ein leichtes, weiches, nicht klebriges, geruch- und geschmackloses, braunrotes, mit wenigen graugelben Teilchen durchsetztes Pulver. — Bestandteile: Rottlerin, Isorottlerin, Homorottlerin, Harz. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Lupulin (Hopfenmehl), von *Humulus Lupulus* L., einer deutschen Urticacee. Die aus den weiblichen Blütenständen abgesiebten Harzdrüsen, welche zwischen den Deckblättern des Fruchtzapfens und auf den Früchten selbst abgelagert sind; ein grünliches, glänzendes, klebriges, bitter-aromatisch, stark nach Hopfen riechendes Pulver. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hopfenbittersäure, Harz, Bitterstoff, Gerbstoff, Cholin, Asparagin. — Anwendung: Als Anaphrodisiacum und gegen Blasenleiden.

11. Algen.

Agar-Agar, von *Gelidium corneum* Lamour., einer in den japanischen und ostindischen Meeren heimischen Rhodophycee, und einigen anderen Algenarten. Kommt in strohhalm- bis fingerdicken, farblosen, blätterigen, auch in ca. 3 cm breiten Platten und in vierkantigen Stücken in den Handel, die aus der durch Kochen aus der Pflanze gewonnenen Gelatine bestehen. — Bestandteile: Schleim und Gelose. — Anwendung: Als Abführmittel, Hustenmittel, Kleb- und Bindemittel, Hautüberzug und zur Herstellung biologischer Nährböden.

Blasentang, *Fucus vesiculosus*, eine im Atlantischen und Stillen Ozean heimische Fucacee. Blasiger, verzweigter, lederiger, gelblich durchscheinender Thallus mit Fruchtlagern an den Zweigenden. — Bestandteile: Schleim, Mannit, Jod- und Bromsalze. — Anwendung: Gegen Fettleibigkeit und Skrofulose, zur Herstellung von Jod.

Corsicanisches Wurmmoos, *Helminthochorton*, von *Helminthochorton* Ktz., einer im Atlantischen Ozean und im Mittelmeer vorkommenden Rhodomelee. Mehr-

fach gabelig geteilte, runde, dunkelbraune bis schwarze Fäden, von unangenehmem Geruch und salzigem Geschmack. — Bestandteile: Schleim, Salze, darunter Jodsalze. — Anwendung: Als Wurmmittel und gegen Skrofeln.

Irländisches Moos, Carrageen, von *Chondrus crispus* Lyngb., einer irländischen und nordamerikanischen Rhodophyllacee. Bis handgroßer, gelblicher, knorpeliger, durchscheinender, wiederholt gabelig verzweigter Thallus. — Bestandteile: Schleim, Proteinstoffe, Fett. — Anwendung: Als Hustenmittel, Nahrungsmittel, Klebstoff und zu biologischen Nährböden.

Laminariastifte, *Laminaria*, von verschiedenen, im Atlantischen Ozean heimischen Laminariaarten. Die ca. 1 cm und weniger dicken, getrockneten, längsrundlich-furchigen, hornartigen, harten, braunen, weißlich-salzig bestäubten Stiele. — Bestandteile: Algin, Laminarin, Laminariasäure, Jodsalze. — Anwendung: Zu Quellstiften, um Körperhöhlen zu erweitern.

12. Flechten und Flechtenstoffe.

Isländisches Moos, Lichen islandicus, von *Cetraria islandica* Ach. einer europäischen und nordamerikanischen Ascolichene. 15 cm langer, bis 0,5 cm dicker, laubartiger, unregelmäßig verzweigter, mit bald breiteren, bald schmäleren Gipfeln versehener, am Grunde rinniger, auf der einen Seite grünlichbrauner oder brauner, auf der andern grauweißlicher oder hellbräunlicher, mit weißen Flecken besetzter, kahler, am Rande gefranster Thallus von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Cetrarsäure, Lichenin. — Anwendung: Gegen Husten, Katarrhe, Durchfall und Nierenleiden.

Lackmus, ein Farbstoff aus *Lecanora*- und *Roccella*-Arten, an den Küsten der afrikanischen Inseln vorkommenden Parmeliaceen. Zur Gewinnung werden die gemahlenen Flechten mit Ammoniak übergossen, dem Einflusse der Luft ausgesetzt und mit Kaliumcarbonat, Alaun und Kalk versetzt, worauf die resultierende blasse, dicke Flüssigkeit mit Kreide oder Gips gemischt, getrocknet und in Würfel geschnitten wird. — Bestandteile: Azolitmin, Farbstoff (s. Bd. II, 114 und Farbstoffe, pflanzliche). — Anwendung: Als Indicator und zur Herstellung von Lackmuspapier.

Lungenmoos, *Herba Pulmonariae arboreae*, von *Sticta pulmonacea* Ach., einer europäischen Parmeliacee. Bis 30 cm großer, oberseits grüner, unterseits rostfarbiger, weißfleckiger, in trockenem Zustande bräunlicher Thallus von schleimig-bitterem Geschmack. — Bestandteile: Bitterstoff. — Anwendung: Gegen Lungenleiden.

13. Pilze.

Hirschbrunst, *Fungus cervinus*, von *Elaphomyces granulatus* Fr., einer europäischen Ascomycete. Knollenförmige Fruchtkörper mit derber Peridie, im Innern zwischen einer fädigen Masse staubförmige, schwarze Sporen. — Bestandteile: Bitterstoff. — Anwendung: Als ein die Brunst bei Haustieren hervorruftendes Mittel.

Hollunderschwamm, *Fungus Sambuci*, Judasohr, von *Exidia auricula Judae*, einer europäischen Basidiomycete. Hin- und hergebogene, auch napfförmige, braune bis schwarze Fruchtkörper. — Bestandteile: Mykose, Schleim. — Anwendung: Zu Augenwässern.

Kefir, ein Pilzkonglomerat, nach MERICK enthaltend: *Dispora caucasica* sowie Schizomyceten nebst *Saccharomyces*-Arten Graugelbliche, bis fingergliedgroße Knollen. — Anwendung: Zur Anfertigung eines gegorenen Getränkes aus Milch, gegen Lungen- und Magenleiden, auch als Diäteticum.

Lärchenschwamm, *Agaricus*, von *Polyporus officinalis* Fr., einer russischen Hymenomycete. Große, außen graue, wellenförmige, innen gelblichweiße, leichte, schwammige, bröckelige Fruchtkörper, deren Rinde in der Droge meist entfernt ist. Geschmack süßlich, kratzend. — Bestandteile: Agaricin, Agaricinsäure, Harz, Phytosterin. — Anwendung: Als Abführmittel, gegen Nachtschweiße der Phthisiker und in der Likörfabrikation.

Mutterkorn, *Secale cornutum*, das auf Roggenfruchtknoten gewachsene Sklerotium von *Claviceps purpurea* (Fr.) Tul., einer europäischen Pyrenomycete. Schwärzlichviolette, oft matt bereifte, gerade oder gekrümmte, stumpf dreikantige, beiderseits verjüngte, oft längsgefurchte, zuweilen querrissige, 10–35 mm lange und 2,5–5 mm dicke Gebilde von sprödem, glattem, am Rande tief violetter, in der Mitte weißlichem oder hellrötlich-violetter Bruch. Es muß über gebranntem Kalk getrocknet, in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden und darf nicht älter als 1 Jahr sein. — Bestandteile: Ergotoxin, Ergotinin, Ergothionein, p-Oxyphenyläthylamin und andere Stoffe. — Anwendung: Als wehenbeförderndes und blutstillendes Mittel.

Wundschwamm (Feuerschwamm, Zunder), *Fungus Chirurgorum*, von *Fomes fomentarius* (L.) Fr. (*Polyporus fomentarius* Fr.), einer mitteleuropäischen Hymenomycete. Große Fruchtkörper mit senkrechten Röhren, über denen eine Zunderschicht liegt, die zum Zwecke des Gebrauchs weich geklopft wird. — Anwendung: Als Blutstillungsmittel; mit Salpeter getränkt als Zunder.

14. Stärkemehle.

Marantastärke, Arrow-Root, von *Maranta arundinacea* L., einer in Westindien kultivierten Marantacee. Ein aus dem Rhizom gewonnenes, mattweißes, knirschendes, geschmack- und geruchloses Pulver, bestehend aus 25–54 μ großen, oft fast viereckigen, rhomboedrigen oder dreieckigen, öfters auch keulen- oder birnförmigen, auch flachgedrückt-eiförmigen Körnern, die durch eine zwei- oder dreistrahlige Kernspalte und eine zarte exzentrische Schichtung gekennzeichnet sind. — Anwendung: Als diätetisches und Nahrungsmittel.

Reisstärke, *Amylum Oryzae*, von *Oryza sativa* L., s. Stärke.

Weizenstärke, *Amylum Triticum*, von *Triticum vulgare* Vill., s. Stärke.

15. Gummiarten (s. d.).

16. Balsame s. Bd. II, 144.

17. Harze s. Bd. II, 144.

18. Andere Sekrete und ähnliche Stoffe.

Borneol (Borneocampher), *Camphora sumatransis*, s. Borneol (Bd. II, 752).

Campher, *Camphora*, s. Campher (Bd. III, 253).

Chrysarobin (s. d. Bd. III, 565). Die durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigten Ausscheidungen aus den Höhlungen der Stämme von *Andira araroba* Aguiar, einer brasilianischen und ostindischen Papilionacee. Gelbes, leichtes, kristallinisches Pulver. — Anwendung: Bei Hautleiden.

Carnaubawachs, *Cera Carnauba*, ein Ausscheidungsprodukt der Blätter von *Corypha Cerifera* Krey, einer brasilianischen Palme. Gelbliches, hartes, bei 84–86° schmelzendes Wachs vom spez. Gew. 0,995–1,00. — Bestandteile: Cerotinsäuremyricyläther, freie Cerotinsäure und Myricylalkohol. — Anwendung: An Stelle von Wachs in der Technik (vgl. auch Wachs).

Guaranapaste, Guarana, von *Paullinia sorbilis* Mart., einer brasilianischen Sapindacee. Die Droge besteht aus einer Paste, die aus den reifen, enthülsten, zerquetschten, mit Wasser zu einem Teige geformten und getrockneten Samen hergestellt wird. Sie bildet zylindrische, bis 20 cm lange, 4–5 cm dicke, harte, rotbraune Stücke von muscheligem Bruch und eigenartigem, bitterlichem Geschmack. — Bestandteile: Coffein, Gerbstoff. — Anwendung: Als Anregungsmittel und gegen Neuralgien.

Japanwachs, *Cera Japonica*, das Fett der Früchte von *Rhus succedanea*, einer nordamerikanischen und japanischen Anacardiacee. Gelbliche, harte, im Bruche muschelige und etwas glänzende Scheiben oder Tafeln vom: spez. Gew. 0,977–0,978, bei 50–51° schmelzend. — Bestandteile: Palmitin, Palmitinsäure, Stearin, Arachin. — Anwendung: An Stelle von Wachs in der Technik.

19. Säfte und Extrakte (Milchsäfte s. Kautschuk).

Aloe. Der eingekochte Saft der Blätter von afrikanischen Arten der Gattung Aloe. Glänzende, dunkelbraune Massen von eigenartigem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Bruch glasglänzend, muschelig bzw. durchscheinend, rötlich, splitterig. — Bestandteile: Aloin, Aloeharz, Aloeemodin, Nigrin, Aloerot, ätherisches Öl. — Anwendung: Als Abführmittel und als Farbstoff.

Catechu s. Bd. III, 298.

Euphorbium, der getrocknete Saft von *Euphorbia resinifera* Berg., einer marokkanischen Euphorbiacee. Unregelmäßige Stücke, welche die zweistacheligen Blattpolster, die Blütengabeln und die dreiknöpfigen Früchte umhüllen und eine dementsprechend geformte Innenseite zeigen. Mattgelblich bis gelbbraun, geruchlos, von scharfem Geschmack. — Bestandteile: Euphorbin, Euphorbon, Harz, Kautschuk. — Anwendung: Als blasenziehendes Mittel.

Haschisch. Das gereinigte, alkoholische Extrakt der vom ätherischen Öl befreiten *Cannabis sativa* L., Var. *indica*, einer ostindischen Urticacee. — Bestandteile: Cannabin, Cannabinon, Cannabinol. — Anwendung: Als Beruhigungs- und Schlafmittel, auch als Berausungsmittel.

Lakritzen, *Succus Liquiritiae*, das fabrikmäßig dargestellte, eingetrocknete Extrakt von *Glycyrrhiza glabra*, Var. *glandulifera* Regel und Herder, einer in Südeuropa kultivierten Leguminose. Der Saft kommt meist in glänzenden, schwarzen, in der Wärme etwas erweichenden Stangen in den Handel, welche, in scharfkantige Stücke zerbrochen, meist eine Fabrikmarke tragen und süß schmecken. — Bestandteile: Glycyrrhizin, Asparagin und Zucker. — Anwendung: Gegen Katarrhe und als Geschmackskorrigens.

Manna. Der durch Einschnitte in die Rinde von *Fraxinus ornus* L. gewonnene, an der Luft eingetrocknete Saft. Gerundete, flache oder rinnenförmige, krystallinische, trockene, blaßgelbliche, innen weiße, in Wasser leicht lösliche Stücke von honigartigem Geruch und süßem Geschmack. — Bestandteile: Mannit. — Anwendung: Als Abführmittel, auch als Zuckerersatz für Diabetiker.

Opium. Der in Kleinasien durch Anschneiden der unreifen Früchte von *Papaver somniferum* L. gewonnene, an der Luft eingetrocknete Milchsaft. Opium kommt in Form verschieden großer, rundlicher, mehr oder weniger abgeplatteter, in Mohnblätter gehüllter, meist mit den Früchten einer *Rumex*-Art bestreuter Stücke in den Handel. Diese sind innen dunkelbraun, hier und da mit helleren Körnern durchsetzt, in frischem Zustande weich und zähe; mit der Zeit werden sie durch Austrocknen hart und spröde und brechen dann uneben. Geruch eigenartig, betäubend, Geschmack

bitter und etwas scharf. — Bestandteile: Opiumbasen (Morphin, Kodein, Pseudomorphin, Thebain, Papaverin, Kodamin, Laudamin, Laudanidin, Laudanosin, Tritopin, Mekonidin, Lantophin, Protopin, Kryptopin, Papaveramin, Narkotin, Gnoscopin, Oxynarkotin, Narcein, Hydrokotarnin, Xanthalin), Mekonin und Mekonsäure. — Anwendung: Als Narcoticum, gegen Durchfall und zur Darstellung von Opiumbasen.

B. Drogen aus dem Tierreiche.

Ambra. Konkremente aus dem Innern des Pottwals, *Catodon macrocephalus* Gray. Verschieden große, bis mehrere *kg* schwere, graue, von helleren Schichten durchzogene, in Wasser unlösliche, in heißem Alkohol, Äther und Ölen lösliche Stücke von angenehmem Geruch, welche bei ca. 60° schmelzen und angezündet mit rußender Flamme verbrennen. Unter dem Mikroskope läßt die Droge sogenannte „Sepiaschnäbel“, Mundwerkzeuge von Kopffüßern, erkennen. — Bestandteile: Ambrain (eine cholesterinähnliche Substanz), fettes Öl. — Anwendung: In der Parfümerie; selten noch als Nervinum.

Austernschalen, *Conchae praeparatae*, die ausgekochten, gereinigten und pulverisierten Schalen der gemeinen Auster, *Ostrea edulis*. Ein weißliches, schweres, zwischen den Zähnen etwas knirschendes Pulver. — Bestandteile: Calciumcarbonat, geringe Mengen Phosphate, Bromide und Jodide. — Anwendung: Zu Zahnpulver und in der Technik.

Bibergeil, canadisches, *Castoreum canadense*, die paarigen, mit dem Geschlechtsapparate verbundenen Beutel des amerikanischen Bibers, *Castor fiber* L., Var. *canadensis*, einer in Nordamerika heimischen Castoridee. Die Beutel bestehen aus 2 äußeren, nicht leicht abzutrennenden, und inneren, wenig erkennbaren Häuten, welche eine in trockenem Zustande glänzende, harte, dunkelbraune Masse durchsetzen, die ein hellbraunes, eigentümlich riechendes, scharf und bitterlich schmeckendes, bei 100° nicht schmelzendes Pulver gibt. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Castoreumresinoid, Castorin, Cholesterin. — Anwendung: Als beruhigendes Mittel. — Das sibirische Bibergeil stammt von *Castor fiber* L.; es ist dem canadischen in jeder Hinsicht ähnlich, aber wesentlich teurer als dieses und nur noch selten im Handel.

Cochenille s. Bd. III, 580.

Fliegen, spanische, *Cantharides*, *Lytta vesicatoria* Fab., ein Käfer aus der Familie der Coleopteren. Glänzend grüne, besonders in der Wärme blau schillernde, 1,5–3 *cm* lange, 5–8 *mm* breite Käfer, von starkem Eigengeruch. — Bestandteile: Cantharidin, Fett, harzige Körper, Essigsäure und Harnsäure. — Anwendung: Zu blasenziehenden Pflastern, Tinkturen und hautreizenden Einreibungen, auch als tierisches Aphrodisiacum.

Hausenblase, *Colla piscium*, *Ichthyocolla*, die innere Auskleidung der Schwimmblase verschiedener russischer Störarten, besonders *Accipenser Huso* L. Man unterscheidet im Handel Klammern- oder Ringel-, Blatter- und Fadenhausenblase, auch Bücher-, Band- und Zungenhausenblase. Weißliche oder gelbliche, durchscheinende, schwer und faserig zerreißbare, in warmem Wasser lösliche, beim Erkalten sich gerinnend ausscheidende Substanz. — Bestandteile: Glutin, Kollagen. — Anwendung: Als Klebstoff und zur Herstellung von Kitten.

Hirschhorn, *Cornu Cervi*, Drehspähne aus Hirschgeweihen. — Bestandteile: Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Leim. — Anwendung: Als Zusatz zu Brusttee und zur Bereitung von Gallerten.

Sepiaschalen, Ossa Sepiae, die Rückenplatten des Tintenfisches, *Sepia officinalis*, 15–20 cm lange, in der Mitte 4–6 cm breite, ovale, auf beiden Seiten flach gewölbte, an der dicksten Stelle ungefähr 3 cm dicke, weißlich-gelbliche Gebilde mit rauher Oberfläche und scharfen Rändern. — Bestandteile: Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Leim. — Anwendung: Zu Zahnpulvern und in der Technik.

Wachs, gelbes, *Cera flava*, s. Wachs.

Wachs, weißes, *Cera alba*, s. Wachs.

Walrat, Cetaceum, der gereinigte, feste Anteil des Inhalts besonderer Höhlen im Körper der Pottwale, hauptsächlich des *Physeter macrocephalus* Lac. Weiße, glänzende, im Bruch großblättrig-krystallinische, fettig anzufühlende Stücke, welche bei 45–54° zu einer farblosen, klaren, schwach, aber nicht ranzig riechenden Flüssigkeit schmelzen. Walrat ist in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und siedendem Weingeist löslich und schmeckt mild und fade. *Spez. Gew.* 0,940–0,945. — Bestandteile: Palmitinsäurecetyläther, Äther der Laurin-, Stearin- und Myristinsäure mit den Resten der Alkohole Lethal, Methal und Stethal. — Anwendung: Zu Salben, Schminken, Lichten, Seifen.

C. Mineralische Drogen und Erdfette.

Asphalt, Asphaltum, s. Bd. I, 623.

Bolus, weißer, *Bolus alba*, Argilla, weißer Ton, weißliche, zerreibliche, leicht abfärbende, erdige Masse oder ein weißliches Pulver, welches, mit Wasser befeuchtet, eine bildsame Masse von eigenartigem Geruche liefert, die sich auch in viel Wasser und in verdünnten Säuren nicht auflöst. — Bestandteile: Wasserhaltiges Tonerdesilicat — Anwendung: Bei Kolik, Cholera, Diphtherie; äußerlich zu Verbänden und gegen Fluor albus.

Ceresin (*Paraffinum solidum*), weiße, feste, geruchlose, mikrokristallinische, bei 68–72° schmelzende Massen, die zu Salben, Kerzen, sowie allgemein an Stelle des Bienenwachses verwendet werden. Unter dem Namen *Paraffinum liquidum* kommt eine aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnene, klare, farblose, geruch- und geschmacklose, öltartige Flüssigkeit vom *spez. Gew.* ca. 0,885 und vom *Kp.* ca. 360° in den Handel, die zu Salben und in der Technik verwendet wird (s. auch Erdwachs und Paraffin).

Ozokerit, Mineralwachs, s. Erdwachs.

Vaselin, weißes, *Vaselinum album*, ist ein aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes, gebleichtes Mineralfett. Es bildet eine weiße, zähe Masse von gleichmäßiger, weißer Salbenkonsistenz, welche beim Erwärmen zu einer klaren, farblosen, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leicht löslich in Chloroform und in Äther. *Schmelzp.* 35–40°. — Bestandteile: Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, s. auch Erdöl. — Anwendung: Zu Salben.

Vaselin, gelbes, *Vaselinum flavum*, wird ebenfalls aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnen. Es verhält sich wie weißes Vaselin, nur mit dem Unterschiede, daß es von gelber Farbe ist. In der Technik wird es gebraucht zu Parfümextraktionen, zu kosmetischen Zwecken, zu Modellierton, zur Herstellung von Leder-, Waffen- und Maschinenfett, Schuhcreme, Seife, Putzpasta u. s. w.

Siedler.

Droserin (Dr. R. & Dr. O. WEL, Frankfurt a. M.), nach Angaben der Darsteller ein Milchzucker enthaltendes, bei niedriger Temperatur gewonnenes Extrakt aus sog. „fleischfressenden“ Pflanzen aus der Familie der Droseraceen, enthält ver-

mutlich das peptonisierende Enzym dieser Pflanzen; wird in Form von Tabletten innerlich oder als öliges Liniment äußerlich gegen Keuchhusten empfohlen. *Zernik.*

Druckblau (*Agfa*), B und R (*M. L. B.*), H (*Cassella*), **Druckindulin** B und R (*M. L. B.*) sind identisch mit Acetinblau R (Bd. I, 102). *Ristenpart.*

Druckbraun G und R (*BASF*) sind licht- und waschechte saure Farbstoffe für Wolldruck. *Ristenpart.*

Druckerei (Zeugdruck) hat die Aufgabe, Gewebe mit ein- oder mehrfarbigen Mustern zu versehen.

Historisches. Die Druckkunst ist uralte, und ihre Anfänge dürften bereits mit den ersten färberischen Versuchen der Menschheit zusammenfallen. Diese sind ursprünglich wohl im Bemalen der Körper, im Tätowieren u. s. w., zu suchen; später hat man die Vorlagen, die entweder der Natur entnommen oder durch die Färber ersonnen wurden, auf Gewänder und Kleidungsstücke übertragen. Es ist ohne weiteres anzunehmen, daß die ursprünglich angewendeten Mittel sehr roh waren; doch wurden sie im Laufe der Zeit mehr und mehr vervollkommen, bis sie zur jetzigen Blüte und Entwicklung gelangten.

Die ältesten Druckmuster, die wir haben, stammen aus Indien, Persien und Ägypten, und es darf, wie auch für andere Gewerbe, vielleicht Indien in erster Linie als die Heimat der Druckkunst bezeichnet werden. Im Ramayana, einem der ältesten Werke in Sanskrit, findet man öfters gefärbte bzw. bedruckte Stoffe erwähnt; und zahlreiche in die modernen Sprachen übergegangene Ausdrücke, wie Kaliko, Madapolam, Bandanas u. s. w., sind unbestritten indischen Ursprungs. In der französischen Sprache ist jetzt noch der Ausdruck „Indiennes“ für bedruckte Baumwollware allgemein üblich.

Einzelne der ursprünglich ausgeübten Verfahren sind jetzt noch im Gebrauch; so das Einbinden gewisser Stellen des Stoffes, wodurch das Eindringen der Farbe beim Färben, in der Küpe z. B., verhindert wird. Nach diesem Verfahren werden jetzt noch die japanischen Shiboris gefärbt. Auch die Wachsreserve, die das Einfärben an den mit Wachs bedeckten Stellen verhindert, ist uralte. Infolge des Rissigwerdens der Wachsschicht beim Färben entstehen übrigens charakteristische, geäderte Muster, welche als Batik im Heimatlande sich stets noch der alten Beliebtheit erfreuen. Der örtliche Aufdruck von Farben mittels entsprechend geformter Model scheint allerdings erst viel später aufgekommen zu sein, und jahrhundertlang erfolgte die Bemalung ausschließlich von Hand. HERODOT (484 v. Chr.) erwähnt solche Malverfahren (lib. I, cap. CCIII), die in Kaukasien ausgeübt wurden, und STRABON (lib. XV) gibt ein Verzeichnis der Drogen und Farbstoffe, die zu seiner Zeit im Gebrauch waren. Bei PLINIUS (lib. XXXV, § 42) finden wir die Herstellung bunter Muster durch Verwendung verschiedener Beizen beschrieben. Indem man die Beizen in geeigneter Weise auf den Stoff aufbringt und nachher mit einem passenden Farbstoff ausfärbt, erhält man je nach der verwendeten Beize verschiedene Töne auf anders gefärbtem Grunde. Auch in Indien waren solche Verfahren üblich; die Beizen wurden mit Hilfe eines kleinen Schwammes, der an einem Halter befestigt war, aufgetragen, dann mittels Kuhkots fixiert und angefärbt. Die Chinesen scheinen zunächst ausgeschnittene Model gebraucht zu haben; durch Überfahren mit Farbe werden nur die ausgesparten Stellen angefärbt; vielleicht haben sie auch die erhabenen Model zur örtlichen Musterung zuerst verwendet.

Obgleich die Druckkunst bis zum Anfange unserer Zeitrechnung erhebliche Fortschritte gemacht hatte, finden wir nur wenig darüber verzeichnet, da die Römer bekanntlich die Ausübung der Gewerbe, als eines freien Mannes unwürdig, ver-

nachlässigten. Dasselbe gilt von der ganzen Zeit bis zum 17. Jahrhundert, wo wir erst wieder authentische Nachrichten über die Ausübung der Druckerei vorfinden. Es darf hierbei nicht unerwähnt bleiben, daß die Herstellung bunter Muster in dieser Zeit wohl meist auf dem Webstuhle erfolgte; die Erzeugnisse des Mittelalters, wie Teppiche, Wanddecken (Gobelins u. s. w.) zeigen eine hohe Entwicklungsstufe dieses Industriezweiges¹.

Die Holländer waren wohl die ersten, welche in Europa gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die in Indien gelernten Verfahren zur Anwendung brachten. Als Reserve diente Wachs; das Auftragen der Beizen erfolgte mittels Pinsels; überhaupt wurden sämtliche Manipulationen von Hand ausgeführt. Hauptsitz der neuen Industrie war Amsterdam; später kam sie auch nach Bremen und Hamburg. Hauptsächlich wurden sog. Patnas in Rot und Schwarz und einfarbige Surates in Rot und Violett hergestellt. Ein französischer Hugenotte brachte die Druckverfahren der Holländer nach England; er hatte sie in Holland erlernt und gründete die erste englische Druckfabrik (1690 nach PERSOZ). Ungefähr zur gleichen Zeit entstanden hauptsächlich in Südfrankreich, dann auch in der Normandie eine Reihe kleinerer Druckfabriken, die in der Hauptsache von Hugenotten betrieben wurden, aber durch die Aufhebung des Edikts von Nantes (1685), welche eine Auswanderung der Besitzer zur Folge hatte, meist eingingen. Umsomehr, als nach dem Tode COLBERTS durch ein königliches Edikt (1686) der Verkauf von bedruckten Kattunen verboten wurde, weil man eine Schädigung der einheimischen Wollindustrie befürchtete. So kam es, daß die vertriebenen Hugenotten die Druckerei nach den Nachbarländern brachten.

Über die Einführung dieser Industrie in Deutschland herrscht wie für England eine gewisse Unsicherheit. Nach DONNERSDORF soll man bereits 1523 in Augsburg Baumwollware bedruckt haben; möglicherweise handelt es sich aber bloß um Ölmalerei. HEINRICH V. SCHÜLE, welcher als Begründer der Druckerei in Deutschland gilt, errichtete seine Fabrik in Augsburg erst 1750, also zu einer Zeit, wo die Schweiz und das Elsaß bereits eine führende Stellung einnahmen.

Es war ebenfalls ein französischer Hugenotte, JEAN DELUZE, der als Begründer der schweizerischen Druckindustrie anzusprechen ist. Er ließ sich 1689 im Kanton Neuenburg nieder und gründete hier seit 1716 mehrere Fabriken. Sein Sohn führte das väterliche Geschäft in Biel weiter, und die Firma PASQUIER & POURTALÈS war mit ihren zahlreichen Filialen eine der angesehensten. Es war unvermeidlich, daß die rasch aufblühende Industrie, die sich als gewinnbringend erwies, bald überall Nachahmer fand. Erleichtert wurden die auswärtigen Neugründungen dadurch, daß gelernte Arbeiter angeworben wurden, was durch die Verhältnisse in der Schweiz besonders leicht war. So entstanden Druckereien in der Nähe von Basel, im Kanton Glarus und insbesondere in Mülhausen, welches über 100 Jahre eine führende Rolle auf dem Gebiete des Kattundrucks einnehmen sollte.

Die Geschichte der Mülhausener Druckindustrie verdient daher eine eingehendere Besprechung. Die erste Druckerei wurde hier 1746 von SAMUEL KOECHLIN, J. H. DOLLFUS und J. J. SCHMALZER gegründet² (sie besteht heute noch unter der Firma GEBR. KOECHLIN A.-G.). Nach Überwindung der ursprünglichen Schwierigkeiten war der pekuniäre Erfolg ein solcher, daß in der freien Reichsstadt, die bis dahin nur Ackerbau betrieben hatte, sich die neue Industrie rasch und kräftig entwickelte, wobei die finanziellen Hilfsmittel des benachbarten reichen Basel in Anspruch genommen

¹ R. FORRER, Die Kunst des Zeugdrucks vom Mittelalter bis zur Empirezeit.

² Histoire documentaire de l'Industrie de Mulhouse. 1902, 293.

wurden. Als 1798 die Vereinigung Mülhausens mit Frankreich erfolgte und damit die noch bestehenden Zollgrenzen fielen, steigerte sich der Absatz der bedruckten Kattune noch weiter, und es entstanden auch außerhalb Mülhausens eine Reihe Fabriken: in Wesserling, Thann, Sennheim, Münster, später auch in Lörrach, von denen die Fabriken in Wesserling, Thann und Lörrach jetzt noch Weltruf besitzen. Die Produktion war, mit den jetzigen Zahlen verglichen, sehr gering; sie betrug gegen 1800 in 22 Fabriken jährlich kaum mehr als 40 000 Stücke à 100 *m*, während jetzt eine große Firma nahezu das 5fache und mehr erzeugen kann.

Das Ende des 18. und der Anfang des 19. Jahrhunderts brachten für den Kattundruck weitgehende Umwälzungen. In diese Zeit fällt nicht nur die Erfindung der Dampfmaschine, der Spinnmaschine und des mechanischen Webstuhls; auch die chemische Großindustrie wird durch LEBLANC für die Sodafabrikation und durch TENNANT für die Chlorkalkgewinnung gegründet. Es würde viel zu weit führen, den Einfluß dieser Erfindungen auf die Entwicklung des Kattendrucks hier verfolgen zu wollen. Eine weitere tiefgehende Umwälzung brachte dann die Einführung der Walzendruckmaschine. Bis dahin war ausschließlich der Handdruck mit erhabenen Modellen üblich gewesen. Ein Schotte erfand 1770 ein Verfahren zum kontinuierlichen Bedrucken der Stoffbahn mit Hilfe einer tiefgravierten Kupferwalze; das Verfahren wurde zuerst von CHARLES TAYLOR und THOMAS WALKER gebraucht. Auf dem Kontinent wurde die erste Walzendruckmaschine 1803 von dem berühmten Zeugdrucker OBERKAMPF (1738–1815) aufgestellt, der bereits 1759 in Jouy-en-Josas eine später weltbekannte Druckerei gegründet hatte. Sie war von einem Mechaniker LEFEBVRE aus Paris gebaut und gestattete bereits etwa 3000 *m* Stoff pro Tag zu bedrucken. Daher fand sie raschen Eingang in die elsässischen Fabriken. Die bald nachher einsetzende Kontinentalsperre brachte es mit sich, daß, während die Engländer hauptsächlich die mechanische Seite der Druckerei förderten, auf dem Kontinent mehr die chemischen Verfahren zur Entwicklung kamen. Es seien insbesondere die Arbeiten von DUFAY, HELLOT, MACQUER, CHAPTAL, BERTHOLLET, VAUQUELIN u. s. w. genannt, welche die Druckkunst wesentlich förderten. Aus dieser Zeit stammt die Einführung des Berlinerblaus, der Arsensulfide, des künstlichen Ultramarins, der Chromfarben, des Manganbisters u. a. m. Die Verbindung dieser Mineralfarben mit den mit Krapp auf Tonerde- und Eisenbeize erzeugten Tönen (rot, violett, schwarz), dann mit Indigo, Indigocarmin, Catechu, Cochenille, Blauholz und Rotholz gestattete den damaligen Koloristen, von denen besonders J. MICHEL HAUSSMANN in Colmar und DANIEL KOECHLIN-SCHUCH in Mülhausen genannt seien, die mannigfaltigsten Farben und Farbenzusammenstellungen hervorzubringen. Die damalige Fabrikation war selbstredend sehr umständlich; trotzdem ist die erzeugte Ware auch in künstlerischer Hinsicht ganz bemerkenswert.

Nach 1815 wurden die Beziehungen zwischen England und dem Kontinent wieder hergestellt, und so konnte auch letzterer der Verbesserungen teilhaftig werden, welche die Engländer in maschineller Richtung erreicht hatten. Durch die stetigen Fortschritte wurde die Druckkunst auch in künstlerischer Hinsicht derart gefördert, daß sie von den ursprünglichen Vorlagen der indischen Muster abgehen und eigene Muster erzeugen konnte, die künstlerisch und ästhetisch befriedigten. So wurden England und der Kontinent nach und nach auch in die Lage gebracht, zu exportieren und selbst die Länder zu versorgen, aus denen sie früher die Kattune bezogen hatten. Eine tiefgehende Umwälzung brachte dann weiter in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts die Entdeckung und Einführung der künstlichen Farbstoffe oder Teerfarbstoffe, welche eine erhebliche Vereinfachung der Druckmethoden

zur Folge hatten. Die Fixierung der zuerst entdeckten basischen Farbstoffe erfolgte zunächst mit Albumin, seit 1861 dagegen mittels Tannin-Brechweinsteins, nachdem TH. BROOKS diese wichtige Methode erfunden hatte. Zwei Jahre später ist eine weitere epochemachende Erfindung zu verzeichnen, die des Anilinschwarz durch LIGHTFOOT, welche aber erst durch die Verwendung von Schwefelkupfer durch LAUTH (1865) für den Kattundruck verwendbar wurde. Einen weiteren Markstein bilden die Synthese des künstlichen Alizarins (s. d. Bd. I, 193) durch GRAEBE und LIEBERMANN (1869) und die bald darauf eingeführte Fabrikation dieses Farbstoffs, welche sehr rasch, in wenigen Jahren, den Krapp vollständig verdrängte. Die Einführung der Türkischrot-öle (WUTH und STORCK, 1874) bewirkte dann weiter tiefgehende Umwälzungen in der Türkischrotfärberei und -druckerei, die sich in dem vereinfachten Neurotverfahren (H. KOEHLIN, 1874) verdichteten.

Seit 1870, dem Zeitpunkt der Einführung des künstlichen Alizarins, folgen die Erfindungen einander außerordentlich rasch. Die große Entwicklung der Farbenindustrie brachte es mit sich, daß nun auch die Farbenfabriken an dem Ausbau der Druckmethoden teilnahmen, und die große Fülle der erzeugten Farben bedingt notwendigerweise neue Anwendungsmethoden und neue Druckverfahren. Es können hier nur kurz die wichtigsten Daten verzeichnet werden.

1876 entdeckt STROBEL zufällig das Nitroalizarin, 1877 PRUD'HOMME das Alizarinblau, welches durch Behandeln mit Bisulfit von BRUNCK löslich gemacht wird und sich dann ausgedehnter Verwendung im Kattundruck erfreut. Der wichtige Indigoätzartikel (CAMILLE KOEHLIN) mit Bichromat und Säure stammt auch aus den Siebzigerjahren; er wird neuerdings durch das Sulfoxylat-Verfahren bedrängt, hat aber fast $\frac{1}{2}$ Jahrhundert eine erste Bedeutung besessen. 1883 veröffentlichten SCHLIEPER und BAUM ihr Verfahren zur Fixierung von Indigo mittels Glykose auf Weiß bzw. Türkischrot mit gleichzeitiger Ätzung des Rotes, und aus demselben Jahre stammt der von PRUD'HOMME entdeckte Bunt- und Weißreserveartikel unter Anilinschwarz, dessen Bedeutung jetzt noch unerreicht dasteht.

Die Chloratätze wurde 1885 zuerst gebraucht, und 1889 – 1890 fand die wichtige Einführung der auf der Faser erzeugten Azofarben statt, welche mehreren Erfindern zu verdanken ist und sich seitdem ebenfalls mächtig entwickelt hat. Weitere Artikel aus dieser Periode sind der Tanninätzartikel (BINDER 1887) und der Kreppartikel durch Aufdruck von konz. Natronlauge. Die Einführung der Diaminfarben (1884), des künstlichen Indigos (1898), der Schwefelfarben (gegen 1900), des Indanthrens (1902) und neuerdings der Küpenfarben (seit 1906) verdienen ebenfalls Erwähnung, da sie die Druckverfahren weitgehend beeinflußt haben. In dem ersten Jahre des 20. Jahrhunderts ist vor allem die Einführung der beständigen Hydrosulfite und Sulfoxylate hervorzuheben (1903), die eine durchgreifende Änderung in den Ätzmethoden bewirkt hat. Wie in allen Industriezweigen laufen schließlich die neuen Verfahren alle darauf hinaus, den gewünschten Effekt auf möglichst einfachem Wege zu erzielen. So haben die umständlichen Beiz- und Färbverfahren vielfach den direkten Druckmethoden weichen müssen; dies erklärt den Erfolg des p-Nitranilinrots gegenüber Alizarinrot, den Ersatz von Blauholzschwarz durch Anilinschwarz u. s. w. Gleichzeitig ist auch nicht zu verkennen, daß die Druckerei auch den modernen Echtheitsbestrebungen nicht fremd geblieben ist, und die Einführung der Küpenfarben entspricht diesen Anforderungen.

Was die Bedeutung der Druckerei in ökonomischer Hinsicht anbelangt, so wäre zu bemerken, daß sie vor allem eine wichtige europäische Industrie bildet, obgleich Nordamerika auch bereits eine stark entwickelte Druckereiindustrie besitzt.

Folgende aus dem Jahre 1890 stammende Statistik dürfte einen Überblick über die Bedeutung dieser Industrie ergeben:

England	1100 Druckmaschinen	Österreich	150 Druckmaschinen
Rußland	800 "	Spanien	130 "
Nordamerika	350 "	Frankreich	85 "
Deutschland	220 "		

Außerdem findet man Druckereien in Italien, Holland, Schweden, Portugal, in der Schweiz, neuerdings auch in Japan u. s. w. Die angegebenen Zahlen können nur als Annäherungsziffer dienen, da sich verschiedene Fabriken seitdem vergrößert haben, während andere eingegangen sind; insbesondere dürfte die Zahl der Druckmaschinen in Deutschland zurzeit erheblich größer sein. Es dürften immerhin mehr als 3000 Druckmaschinen in Betrieb sein; doch hält es schwer, die Produktion von bedruckter Ware anzugeben, da sie sehr schwankend ist je nach dem Muster, der Anzahl Farben, der Stoffqualität u. s. w. So erzeugte das Elsaß 1879 mit 109 Druckmaschinen 55 Millionen *m*, d. s. durchschnittlich täglich etwa 20 Stücke à 100 *m* pro Maschine. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß das Elsaß die geringste Produktion pro Maschine aufweist, da es jetzt noch in künstlerischer Ausführung die erste Stelle einnimmt. In anderen Ländern ist die Erzeugung wesentlich höher; es dürfte aber die Leistung einer Maschine 100 Stück à 100 *m*, d. s. 10000 *m* in 10 Stunden kaum überschreiten. Nimmt man eine mittlere Lieferung von 5000 *m* pro Maschine und Tag an, so dürfte die Weltproduktion über 4¹/₂ Milliarden *m* jährlich betragen. Außerdem werden noch erhebliche Mengen von Druckware im Handdruck hergestellt, und es dürfte daher die in den Druckereien erzeugte Ware annähernd auf 4 bis 5 Milliarden *m* jährlich eingeschätzt werden.

Allgemeines über Druckerei.

Die Druckerei bezweckt eine örtliche Färbung im Gegensatz zur Färberei, insbesondere der Glattfärberei, bei welcher die gesamte Stoffbahn bzw. das ganze Gut gleichmäßig in einer Farbe gefärbt werden. Es läßt sich allerdings auch auf dem Wege der Färberei Musterung erzielen, doch sind dies spezielle Verfahren, deren Anwendung immer beschränkt geblieben ist.

Bunte oder gemusterte Ware wird auch durch die Weberei, speziell die Buntweberei hergestellt, und es dürfte die Druckerei vielfach als Ersatz der Buntweberei betrachtet werden. In manchen Fällen kann eben die Musterung eines Gewebes durch die Druckerei auf billigerem Wege erreicht werden, als es die Weberei zu tun vermag. Es muß aber doch hervorgehoben werden, daß die Buntweberei niemals entbehrt werden kann und für gewisse Artikel der Druckerei überlegen ist.

Das zu bedruckende Material kann in verschiedenem Bearbeitungszustand vorliegen, meist aber wird nur Stückware bedruckt. Die Zeugdruckerei, wie man sie nennen kann, ist bei weitem der wichtigste Zweig der Druckerei. Weiter werden dann bedruckt: lose Fasern, Vorgespinnst und insbesondere Kammgarn (Vigoureuxdruck), Garn im Flamm- und Kettendruck; weiter können auch Bänder, Litzen, Hüte u. s. w. bedruckt werden.

Die Stoffdruckerei selbst kann in verschiedener Weise durchgeführt werden, und je nach den verwendeten mechanischen Verfahren kann man unterscheiden:

1. Handdruck.
2. Perrotinendruck.
3. Walzen- oder Rouleaudruck.

Dies sind die 3 wichtigsten Verfahren; es kann aber auch die örtliche Färbung auf anderem Wege, nämlich durch Spritzdruck, lithographischen Druck u. s. w.

erreicht werden. Am ältesten ist der Handdruck, der bis Anfang des 19. Jahrhunderts ausschließlich angewendet wurde. Das Muster wird in einen Holzklotz aus Buchenholz eingeschnitten oder gestochen, so daß es erhaben ist. Wird der so erhaltene Druckmodel mit Farbe versehen und auf die gespannte Stoffbahn aufgedruckt, so erhält man eine Wiedergabe des Musters; man kann durch Wiederholung dieses Vorgangs das Muster beliebig vervielfältigen und die gesamte Stoffbahn entsprechend bemustern. Es wird ohne weiteres einleuchten, daß diese Art der Druckerei außerordentlich umständlich ist und nur geringe Produktion gestattet. Trotzdem ist sie jetzt noch üblich und gebräuchlich für schwierige Muster, wenn diese zahlreiche Farben aufweisen oder zu groß sind, um auf den Walzendruckmaschinen ausgeführt zu werden; dann auch für solche Muster, bei denen jede Einzelfarbe besonders leuchtend und lebhaft sein soll. Man wird es aber verstehen, daß man bestrebt war, den umständlichen Handdruck durch ein kontinuierliches Verfahren zu ersetzen. Dieses Ziel wurde Ende des 18. Jahrhunderts mit Hilfe der Walzendruckmaschine, öfters auch Rouleau genannt, erreicht. Der nächstliegende Gedanke wäre natürlich gewesen, statt erhabener, ebener Platten, wie sie im Handdruck gebräuchlich sind, entsprechend erhabene gestochene Walzen zu verwenden, die in angemessener Weise mit Farbe versehen würden und diese dann in ununterbrochener Weise an die Stoffbahn abgegeben hätten. Jedoch hat sich diese Druckart, welche z. B. in der Tapetendruckerei üblich ist, in die Kattundruckerei nur ausnahmsweise eingeführt. Es hat sich hier vor allem ein anderes Verfahren eingebürgert, welches darin besteht, auf einer Metallwalze, insbesondere Kupferwalze, das Muster vertieft anzubringen. Die der Walze zugeführte Farbe tritt in die Vertiefungen und füllt sie aus; durch eine passende Vorrichtung wird dafür gesorgt, daß die Farbe nur an diesen Stellen haften bleibt, und die Abgabe an die Stoffbahn erfolgt dadurch, daß diese unter starkem Druck in die Vertiefungen hineingepreßt wird. Diese Art der Ausführung ist bei weitem die wichtigste geworden und hat sich nach Überwindung der anfänglichen Schwierigkeiten sehr rasch eingeführt und allgemein bewährt. Ihre Wichtigkeit wurde übrigens bereits in der historischen Einleitung hervorgehoben.

Eine Zwischenstellung zwischen Handdruck und Rouleaudruck nehmen eine Reihe von Maschinen ein, bei denen das Prinzip des Handdrucks bewahrt wird, aber das Andrücken des ebenen Models an die Stoffbahn auf maschinellem Wege erfolgt. Von den verschiedenen Ausführungsformen, die dieser Gedanke zuläßt, hat sich vor allem die nach ihrem Entdecker PERROT genannte Perrotine bewährt, die noch vielfach in Blaudruckereien anzutreffen ist.

Eine Druckmaschine mit erhaben gestochener Druckwalze ist die Druckmaschine von SAMUEL, die besonders in der Lyoner Gegend Verwendung gefunden hat. Dann sei kurz bemerkt, daß auch der Kammzugdruck und der Garndruck mit erhabenen Walzen erfolgt. Speziellere Druckverfahren, die von den eben erwähnten abweichen, sollen an späterer Stelle erläutert werden.

Des weiteren sind auch Kombinationen verschiedener Druckarten möglich. So kann die Stoffbahn auf der Rouleaumachine vorgedruckt werden und die erhaltene bereits bedruckte Ware nochmals mittels Handdrucks weiter bemustert werden. Auch diese Methode ist hin und wieder üblich. Man hat auch wohl der Walzendruckmaschine mit tief gravierten Walzen solche mit erhabenen Mustern angeschlossen; doch haben sich diese Verfahren niemals allgemeiner Verwendung erfreut.

Im Prinzip besteht zwischen den verschiedenen Druckmethoden bloß in mechanischer Hinsicht ein Unterschied, während die chemischen Methoden dieselben

bleiben. Doch kann aus später zu erörternden Gründen nicht ohne weiteres die Übertragung der für eine bestimmte Druckart ausgearbeiteten Vorschriften auf die andere Druckart erfolgen; es muß stets eine entsprechende Anpassung erfolgen.

Die Druckerei wurde oben als eine örtliche Färberei — im weitesten Sinne des Wortes — bezeichnet. Würde man aber die wässrige Farbstoff- oder Beizenlösung ohne weiteres auf die Gewebebahn aufbringen, so würde das Muster nicht scharf stehen bleiben, sondern infolge der Capillarität auslaufen und ganz verschwommen mit ausgelaufenen Rändern erscheinen. Die erste Bedingung, die also in der Druckerei im Gegensatz zur Färberei erfüllt werden muß, ist, daß der zu bedruckenden Farbe eine solche Zähigkeit erteilt wird, daß das erhaltene Muster ganz scharf erscheint. Dies wird durch Zusatz verschiedener Klebe- oder Steifungsmittel erreicht, die man ihrer Rolle gemäß als Verdickungsmittel bezeichnet.

Es müssen also verdickte Farben zur Verwendung kommen. Die Zähigkeit der Farben, d. h. ihr Verdickungsgrad, wird von verschiedenen Faktoren abhängig sein und richtet sich nach dem Verwendungszweck, z. B. nach dem gewünschten Grad des Eindringens in die Stoffbahn u. a.; doch ist das Verdicken in der Druckerei unbedingt geboten. Die nähere Zusammensetzung der Druckfarbe richtet sich dann weiter nach dem zu erreichenden Ziele und wird bei den einzelnen Kapiteln näher zu erläutern sein.

Es wird aber zunächst nötig sein, einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Druckmethoden zu geben, um eine bessere Einteilung der verschiedenen Ausführungsarten der Druckverfahren kennen zu lernen.

I. Das einfachste Druckverfahren besteht darin, die Farbe direkt auf das Gewebe aufzubringen, so daß gefärbte, helle oder dunkle Muster auf weißem Boden entstehen. Deckt das Muster die größere Fläche der Stoffbahn, so erhält man weiße Muster auf gefärbtem Grunde oder Boden; man bezeichnet ein solches schweres Muster vielfach auch als Decker, während die leichteren Muster öfters Passerfarben benannt werden. Es kann das Bedrucken mit dunklen Farben auch auf hellfarbigem Grunde erfolgen, oder es kann die bedruckte Ware nachträglich in hellen Farben ausgefärbt werden, wodurch wieder zahlreiche Variationen möglich sind.

II. Man kann aber auch weiße oder bunte Muster auf gefärbtem Grunde in der Weise erzeugen, daß man das Gewebe zunächst mit einem passenden Farbstoff glatt ausfärbt. Auf die glattgefärbte Ware druckt man nun eine Farbe¹ auf, welche bei entsprechenden Operationen den Farbstoff zerstört, wegätzt, so daß schließlich weiße Muster auf gefärbtem Grunde entstehen. Eine solche Farbe bezeichnet man als eine Ätzfarbe. Dasselbe Verfahren gestattet, außer Weißätzen auch Buntätzen zu erzeugen, wobei gefärbte Ätzmuster auf anders gefärbtem Grunde erzeugt werden. Beispiele hierfür sind: der Hydrosulfitätzartikel auf direkte Azofarben, bzw. auf solche, die auf der Faser erzeugt werden, Ätzfarben auf Küpenblau u. s. w. Natürlich wird der so erzielte Effekt vielfach sich mit dem Effekt decken, der durch das direkte Druckverfahren erzielt wurde. Ob dem einen oder dem andern Verfahren der Vorzug zu geben ist, wird nicht nur von dem Muster abhängen, sondern auch von der Farbe des Bodens. Im allgemeinen wird es sich empfehlen, kleine, scharfe Muster auf dem Ätzwege herzustellen, während, wenn viel Weiß übrig bleiben soll, der direkte Druck des Bodens geeigneter erscheint. Beim Ätzen von hellen Böden

¹ Der Ausdruck Farbe bedeutet allgemein die verdickte aktive Substanz, also die Druckpaste. Diese braucht nicht gefärbt zu sein oder einen Farbstoff zu enthalten; sie dient im Gegenteil öfters zur Zerstörung der Farbe auf dem Gewebe, also zur Erzeugung von Weiß.

kann neben der weißen oder bunten Ätzfarbe auch Schwarz aufgedruckt werden, wodurch weitere Kombinationen erzielt werden können.

III. In dem eben skizzierten Ätzverfahren wird der farbige Boden an den zu bemusternden Stellen in passender Weise entfärbt bzw. zerstört. Man kann dasselbe Resultat auch auf andern Wege erzielen, indem man durch Aufdruck eines geeigneten Mittels das nachherige Anfärben der Stoffbahn an den bedruckten Stellen verhindert. Dieses Verfahren trägt den Namen Reserveverfahren, und die Schutzfarbe wird als Reserve bezeichnet. Die Reserve kann entweder mechanisch wirken, wie z. B. bei den in der Einleitung erwähnten Shibori- und Batikartikeln, oder rein chemisch, wie im PRUD'HOMME-Artikel (weiße und bunte Reserven unter Anilinschwarz) oder endlich gleichzeitig mechanisch und chemisch, wie der Schutzpapp in der Blaufärberei. Der Reserveartikel ergibt schließlich denselben Effekt wie der Ätzartikel; er ist aber unter anderem dem Ätzartikel dann vorzuziehen, wenn der gefärbte Boden schwer ätzbar ist und eine Faserschwächung zu befürchten ist. Natürlich kann der Reserveartikel auch bunt ausgeführt werden, wenn man der Reserve bestimmte Farbstoffe zugibt, die direkt fixiert oder nachträglich entwickelt werden.

Eine Kombination des Ätzartikels mit der Reserve ist die Ätzreserve, die einerseits einen farbigen Boden ätzt, andererseits gleichzeitig als Reserve unter einer weiteren Überdruckfarbe dient, diese also „abwirft“, wie der fachmännische Ausdruck lautet.

IV. Eine Verbindung der Druckerei mit der Färberei stellen die folgenden Verfahren dar. Auf den zu färbenden Stoff druckt man eine verdickte Beize (Tanninbeize, Tonerde-, Chrom- oder Eisenbeize) auf, fixiert sie in üblicher Weise und färbt hierauf in einem geeigneten Farbstoffe aus. Für Tanninbeize nimmt man z. B. basische Farbstoffe, für Metallbeizen Alizarin- oder Naturfarbstoffe. Das Verfahren bietet hauptsächlich Interesse zur Erzeugung schwerer Deckmuster.

Andererseits kann man auch das ganze Gewebe in der Beize imprägnieren (Klotzen, Foulardieren, Pflatschen), die Beize fixieren und hierauf an den weiß zu bleibenden Stellen ausätzen, indem man die Beize hier zerstört. Für Tanninbeize nimmt man hierfür Natronlauge, für Metallbeizen Citronensäure oder Citrate. Beim nachherigen Färben bleiben die geätzten Stellen weiß, und man erhält weiße Muster auf gefarbttem Grunde. Auch hier kann man bunte Ätzmuster erzeugen, indem man der Ätze entsprechend gefärbte Farbstoffe oder farberzeugende Körper zufügt. Wird die Ätze in ihrer Stärke so gewählt, daß sie die Beize bloß teilweise wegätzt, so erhält man nachher hellere Muster auf dunklerem Grunde; man bezeichnet solche Ätzfarben als Halbätzen. Auch hier konnte man auf dem Wege der Reserve vorgehen, also durch Aufdruck passender Körper bewirken, daß an den bedruckten Stellen die Beize abgeworfen wird. Andererseits kann man Ätzreserven erzeugen durch Aufdruck von Farben, die den Boden ätzen und gleichzeitig eine Überdruckfarbe abwerfen. Wird auf Tanningrund z. B. verdickte Natronlauge aufgedruckt, so ätzt sie den Tanningrund; sie kann aber gleichzeitig als Reserve unter überdrucktem Anilinschwarz dienen. Ähnlich verhält sich eine alkalische Citratreserve auf Metallbeizengrund, welche die Beize ätzt und Anilinschwarz abwirft.

Eine interessante Kombination ist dann auch die folgende. Wird auf Tanninklotz statt Natronlauge Natriumaluminat aufgedruckt, so wird der Boden durch das Alkali geätzt; durch nachfolgende Salmiakpassage kann aber Tonerde an den geätzten Stellen niedergeschlagen werden. Beim Ausfärben mit basischen Farbstoffen wird der Boden mit einer bestimmten Farbe angefärbt; die geätzten Stellen können durch Färben mit einem Beizenfarbstoff eine vom Boden verschiedene Farbe

erhalten. Außerdem kann die alkalische Aluminatfarbe überwalztes Anilinschwarz abwerfen, so daß die Ätzreserve im speziellen Falle 3 verschiedene Funktionen ausübt.

V. Als Konversionseffekt bezeichnet man meistens das Auftreten einer neuen Kombinationsfarbe durch Umwandlung einer anderen Farbe. So gibt ein helles Schwarz auf Rot ein Flohbraun (Konversionspuce); Überdruck von Blau über Gelb Olive bis Grün; Manganbister wird durch Anilinsalz in Schwarz übergeführt (Konversionsschwarz) u. s. w.

Hiermit sind nur die wichtigsten und typischen Druckverfahren angeführt, da natürlich weitere Kombinationen möglich sind. Vom praktischen Standpunkt aus ist der Drucker meistens dadurch beengt, daß mit zunehmender Verwicklung der Operationen natürlich auch die Herstellungskosten ansteigen; vom ökonomischen Standpunkt aus empfiehlt es sich daher, in möglichst einfacher Weise zum Ziele zu gelangen.

Die mechanischen Hilfsmittel der Druckerei.

1. Handdruck oder Klotzdruck¹. Der Handdruck ist die älteste Art des Druckens und wird jetzt noch trotz der geringen Leistung und der beträchtlichen Arbeit, die er benötigt, in nicht unbedeutendem Maßstabe durchgeführt. Seine Verwendung ist allerdings beschränkt auf Muster, die zu umfangreich oder zu verwickelt sind, um auf der Walzendruckmaschine ausgeführt zu werden, dann auch, wenn die Farben

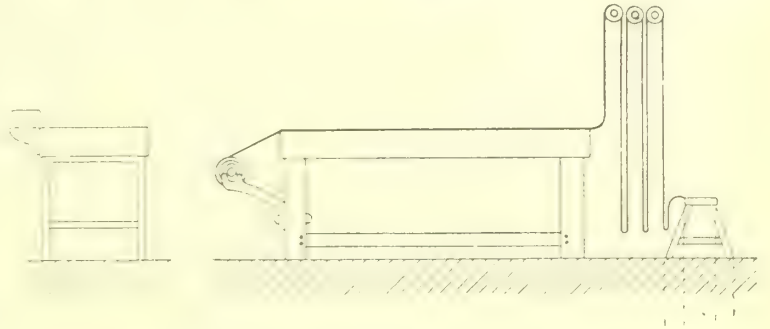


Abb. 5. Schema eines Drucktisches für Handdruck.

sehr zahlreich sind, ferner wenn es sich um das Bedrucken von sehr breiter Ware handelt oder die zu bedruckende Ware keine eigentliche Stoffbahn bildet oder besondere Eigentümlichkeiten aufweist (z. B. Kettendruck).

Die zu bedruckende Ware wird auf dem entsprechend langen, mit Wachstuch überzogenen Drucktisch glatt ausgespannt, wobei sie in geeigneter Weise befestigt wird. In anderen Fällen kann der Drucktisch auch kleiner sein; die Ware ist dann an einem Ende aufgerollt und wird je nach Bedarf abgerollt, während sie nach dem Bedrucken in langen Falten zum Trocknen aufgehängt wird. Das Trocknen erfolgt an der Luft, da die geringe Lieferung eine intensivere Trocknung nicht erfordert.

Zum Bedrucken dienen entweder Holzmodel, welche aus verschiedenen Lagen kreuzweise geleimten, ganz trockenen Holzes hergestellt sein müssen, um ein Verziehen zu verhindern, oder auch Metallmodel, welche für feine Muster gebraucht werden. Man stellt diese her aus einer leichtflüssigen Legierung von Blei, Wismut, Zink und Antimon, die man in entsprechend dem Muster ausgebrannte Holzklötze eingießt und dann auf dem Druckklotz befestigt.

Das Auftragen der Farbe auf die Handformen erfolgt mittels einer besonderen Vorrichtung, wobei zu beachten ist, daß immer die gleiche Farbmenge aufgetragen werden muß. Jedem Drucker ist ein Farbjunge — gewöhnlich Streicher genannt —

¹ Vgl. J. DÉPIERRE, L'impression à la main. Mulhouse 1910.

beigegeben, der die Druckfarbe auf ein gespanntes Wolltuch aufstreicht, von wo der Drucker durch Auflegen des Models die Farbe abnimmt. Der Rahmen, der das Farbtuch trägt, liegt wieder in einem größeren Rahmen, dem sog. Chassis, dessen Boden aus Wachstuch besteht und der in einem weiteren Behälter schwimmt, der meist alte Farbreste oder eine ähnliche elastische Masse enthält. Die ganze Vorrichtung ist auf Schienen längs des Drucktisches fahrbar, so daß sie dem Drucker nachgefahren werden kann. Der Drucker versieht den Model mit Farbe, dann wird er auf das Gewebe in der richtigen Lage eingesetzt, wofür besondere Erkennungszeichen nötig sind, und hierauf durch Schläge mittels eines Hammers angedrückt. Hierbei erfolgt die Abgabe der Farbe an die Stoffbahn. Eine sehr peinliche Arbeit verlangt das genaue Einpassen der Farben; es sind natürlich ebenso viele Model notwendig, als Farben vorhanden sind. Auf Einzelheiten der Ausführung kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Zusammensetzung der Farben ist ähnlich wie für den Walzendruck; doch sei bemerkt, daß die Farben eine geringere Konzentration aufweisen müssen, da sie ausgiebiger sind. Auch ihre Zähigkeit sowie die Wahl der Verdickungen muß entsprechend erfolgen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Bodenfarben, damit die Absatzstellen der Model nicht sichtbar werden. Bemerkt sei, daß man durch Handdruck eine Lebhaftigkeit der Töne erzielt, die mittels Walzendrucks kaum erreichbar ist.

Bei entsprechend dünnen Geweben kann man mittels Handdrucks auch mehrere Lagen gleichzeitig bedrucken, was eine erhebliche Verminderung der Arbeitskosten bedingt.

II. Reliefdruckmaschinen. Die Umständlichkeit des Handdrucks hatte zur Folge, daß man schon früher entsprechende maschinelle Vorrichtungen schuf, um eine größere Lieferung zu erzielen. Von den verschiedenen, zu diesem Zweck konstruierten Maschinen sei vor allem die jetzt noch gebräuchliche Perrotine erwähnt, die nach ihrem Entdecker PERROT in Rouen (1834) benannt wurde. Sie führt alle Bewegungen aus, welche beim Handdruck von 2 Arbeitern geleistet werden. Eine erhaben gravierte Platte entnimmt die Farbe einem Chassis, auf dem sie ausgebreitet ist, und überträgt sie dann auf den Stoff. Während des Druckens wird die Farbe wieder angestrichen, dann geht die Platte zurück, um sich wieder mit Farbe zu beladen; indessen rückt der Stoff auf dem Drucktische um eine Rapportlänge weiter. Die Perrotine gestattet den gleichzeitigen Aufdruck mehrerer Farben und wird jetzt noch in der Blaudruckerei verwendet.

Der eigentliche Reliefdruck mit rotierenden Walzen ist früher in der sog. Plombine, von EBINGER (1800) erfunden, verwendet worden. Er findet für den Zeugdruck nur wenig Verwendung; auf diesem Prinzip beruht die SAMUEL-Druckmaschine, welche hauptsächlich in Lyon und Umgebung benutzt wird. Sie besteht aus einem Drucktisch entsprechender Länge und Breite, auf welchem das zu bedruckende Stück ausgespannt ist. Als Druckvorrichtung benutzt man eine reliefgravierte Holzwalze, der ein endloses Tuch die gewünschte Druckfarbe zuführt und welche von einer geeigneten Fördervorrichtung von einem Ende des Tisches zum anderen geführt werden kann. Nachdem die Einstellung erfolgt ist, wird die Druckwalze an die Stoffbahn angedrückt und nun von Hand oder durch elektrischen Antrieb in Betrieb gesetzt. Nachdem die ganze Stoffbahn bedruckt ist, setzt man die zweite Walze ein, dann die folgenden, mit welchen man in ähnlicher Weise verfährt.

Es gibt dann noch andere Druckvorrichtungen zum Bedrucken von Tüchern, Schals u. dgl. m., deren Verwendung aber auf gewisse Gegenden beschränkt ist und deshalb hier übergangen werden kann.

III. Die Walzendruckmaschine. Die wichtigste Druckmaschine ist die Walzendruckmaschine, vielfach auch Rouleau genannt, welche in kontinuierlicher Weise den gleichzeitigen Aufdruck mehrerer Farben gestattet und daher in der Leistungsfähigkeit alle bis jetzt beschriebenen Vorrichtungen weit übertrifft. Sie gestattet, bis zu 12 oder gar 16 einzelne Farben bei einem Durchgang zu drucken; doch können durch Überfall zweier Töne auch Mischfarben erzeugt werden.

Begrenzt ist der Wirkungskreis der Maschine durch die Breite des Stoffes, da breitere Stoffbahnen als 140 cm nicht bedruckt werden, durch die Anzahl der Farben, welche die oben angegebenen Zahlen selten übertrifft, und durch die Größe des Musters, die durch den Walzenumfang bedingt wird. Wenn es auch möglich ist, bei einfarbigen Mustern entsprechend umfangreiche Walzen zu verwenden, so ist der Umfang doch bei den mehrfarbigen Mustern aus konstruktiven Rücksichten begrenzt. Es kommt dann noch hinzu, daß das Einpassen der Musterwalzen und das Auswechseln derselben sowie der zugehörigen Farben bei vielfarbigen Maschinen derart umständlich wird, daß der Betrieb sich unwirtschaftlich gestalten würde. Man geht daher selten über 12 Druckwalzen hinaus. Bei vielfarbigen oder umfangreichen Mustern ist deshalb der Handdruck unentbehrlich.

Die Walzendruckmaschine besitzt, wie früher schon erwähnt wurde, eine vertieft gestochene Druckwalze, in deren Vertiefungen (Gravüre) die Druckfarbe aufgenommen wird. Eine Farbzuführungswalze sorgt für die Zufuhr der Farbe, während ein Abstreichmesser, Rakel (Doktor) genannt, den Überschuß derselben an den nicht gravierten Stellen entfernt. Die Abgabe an die Stoffbahn erfolgt in der Weise, daß diese mittels eines Presseurs unter starkem Druck in die Vertiefungen der Druckwalze gepreßt wird, während sie zwischen dem Presseur und der Druckwalze hindurchgeht. Der nötige Druck kann durch Hebelwerk oder durch Kautschukpuffer erzeugt werden; die erstere Vorrichtung ist bei Druckmaschinen mit wenigen Walzen gebräuchlich, während die letztere bei vielfarbigen Maschinen üblich ist. Damit der Druck elastisch sei, läuft die Ware nicht direkt gegen den Presseur, sondern als Zwischenlage ist ein endloses Wolltuch oder eine Druckdecke aus kautschukartigem

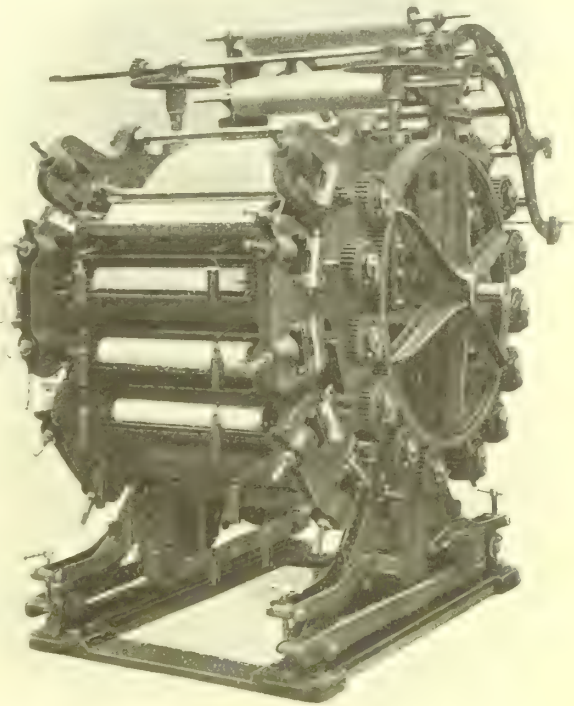


Abb. 6. Zwölfarbige Druckmaschine.
(ELSÄSSISCHE MASCHINENBAU-GESELLSCHAFT, Mülhausen.)

Nesselgewebe vorhanden, außerdem zum Schutz derselben gegen überschüssige Farbe der sog. Mitläufer.

In konstruktiver Hinsicht können natürlich Unterschiede vorhanden sein, je nach der Anzahl der vorhandenen Druckwalzen; es wird aber genügen, eine Maschine mit einer mittleren Anzahl von Druckwalzen hier näher zu beschreiben.

Die Druckmaschine besteht aus einem Gestell (1), welches die kulissenartig gearbeiteten Schlitten für die Lager des Presseurs oder Zylinders und der Druckwalzen trägt. Der Presseur (2) ist bei einfarbigen Maschinen massiv, bei mehrfarbigen dagegen eine Trommel, deren Lager mittels Schraubenspindeln (3) und Handrades an beiden Seiten der Maschine gleichzeitig gehoben und gesenkt werden können. Der Presseur ist in der Mitte etwas dicker gedreht als an beiden Enden, „bombiert“, wie der Fachausdruck lautet; außerdem ist er mit sog. Lappings umwickelt, d. s. Gewebe aus Leinenkette und Wollschuß, welche übrigens noch kautschukiert sein können.

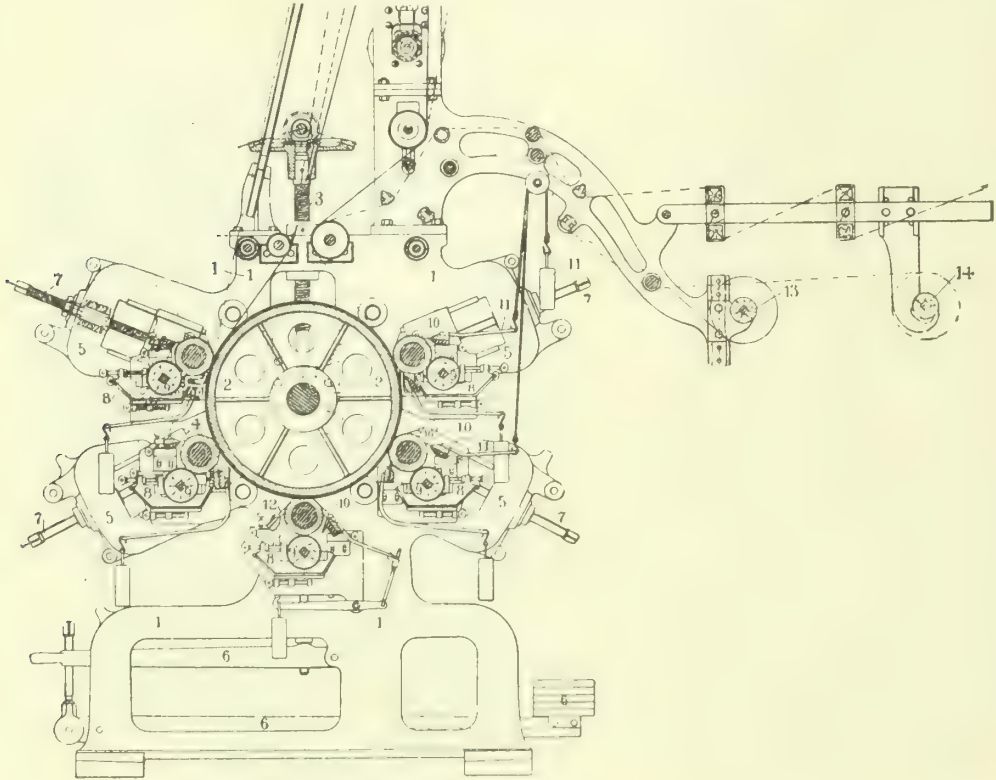


Abb. 7. Druckmaschine.

Um den Zylinder in gleichen Bogenabständen angeordnet befinden sich die Druckwalzen (4), welche meist aus Kupfer, hie und da auch aus Messing hergestellt sind. Sie bilden Hohlrohre, welche mittels der Schraubenspindel- oder stählerne Spindeln (Mandrin) aufgesteckt werden. Die Stahlspindeln kommen in die Druckwalzenlager, deren Gleitbahnen sich in Armen (5) befinden, die an dem Gestell angebracht sind. Mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung werden die Druckwalzen an den Presseur angeedrückt, u. zw. kann der Druck an der Berührungsstelle bis zu 12000 kg betragen. Man erzielt ihn entweder mittels Hebel- und Gewichtsbelastung (6) oder mittels Schrauben (7). In letzterem Fall liegen die Muttern der Schrauben gegen Puffer aus Gummi oder Stahlfedern, damit der Druck elastisch ist.

Sehr wichtig ist für das Einstellen bei mehrfarbigen Mustern (Drucken im Rapport), daß die Druckwalzen nach den verschiedensten Richtungen sich bewegen können. Dafür sind sie mittels Schrauben von rechts nach links oder von links nach rechts beweglich; außerdem können die Druckwalzenlager auf beiden Seiten der Maschinen voneinander unabhängig gehoben und gesenkt werden. Der Antrieb erfolgt mit Hilfe des sog. Rapportrades, welches mit Hilfe eines Keiles auf der Stahlspindel der Druckwalze befestigt wird. Samtliche Rapporträder sind Zahnräder, die von einem Zentralzahnrad angetrieben werden, so daß alle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, und da die Druckwalzen den gleichen Umfang haben, so werden sie stets an denselben Stellen des Musters an die Stoffbahn angeedrückt. Nur ist es natürlich nötig, daß zur richtigen Einstellung des Musters der Walzenumfang einer Walze gegenüber den anderen voreilen oder zurückbleiben, also um sich selbst gedreht werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daß sich der Zahnkranz des Rapportrades um

seine Nabe drehen läßt, und eine geeignete Vorrichtung gestattet die Verschiebung auch während der Rotation. Diese Vorrichtung ist nicht nur nötig beim Einstellen des Musters, sondern auch während des Druckes selbst, da hierbei der Stoff sich verziehen kann und der Drucker daher stets nachkorrigieren muß.

Die Druckfarbe befindet sich in einem Farbtrog, dem Chassis (8), welcher aus Kupfer oder aus Holz besteht; für Eisfarben werden mitunter doppelwandige Chassis gebraucht, die mit Eis oder Eiswasser gefüllt werden können. Im Chassis befindet sich die Speisewalze (9), welche mittels eines Zahnrades von der Druckwalze mitgenommen wird. Die Speisewalze ist aus Holz mit Gummiüberzug oder mit Lappen überzogen für leicht zu druckende Farben. Bei einsitzenden Farben müssen dagegen Bürstenwalzen gebraucht werden, die fest gegen die Druckwalze angeschraubt und von dieser mitgenommen werden. Der Uebelstand dieser Bürstenwalzen besteht darin, daß sie leicht Borsten verlieren, welche die Rakel heben und zu Druckfehlern (Auswischer) Anlaß geben. Ein weiteres wichtiges Organ der Druckmaschine ist das Abstreichmesser oder die Rakel (10), welche den Zweck hat, den Überschuß der durch die Farbwalze der Druckwalze zugeführten Farbe zu entfernen, so daß diese nur in den vertieften Stellen, der Gravüre, verbleibt, die nicht gravierten, glatten Stellen also vollkommen farbfrei sind. Die Rakel besteht aus einer scharf geschliffenen, dünnen Stahlklinge, welche die ganze Länge der Walze bestreicht und mit Hebeln und Gewichten (11) an diese angedrückt wird. Damit sie sich gleichmäßig abnütze, erhält sie eine langsame hin- und hergehende Bewegung; der Antrieb erfolgt vielfach vom zweiten Zapfen des Presseurs aus, der dem Hauptantriebsrade entgegengesetzt ist. Selten ist die Rakel aus Bronze, sog. Kompositionsrakel; auf alle Fälle muß sie tadellos geschliffen sein, da von ihrer Schärfe in weitgehendem Maße die Reinheit des Druckes abhängig ist. Ist die Rakel nicht vollkommen eben, so läßt jede Lücke die Farbe hindurch, und es entstehen sog. Rakelkritz, welche die Ware unverkäuflich machen; dann kann es auch vorkommen, daß die ganze Stofffläche mit Farbauch bedeckt wird u. s. w.

Mitunter verwendet man noch eine sog. Konterrakel (12), um den bei gewissen Geweben abfallenden Flaum u. s. w. zurückzuhalten. Vielfach dient die Konterrakel zum Abmustern, da sie dann zur Farblieferung gebraucht wird und mit kleinen Farbmengen auszukommen gestattet.

Die zu bedruckende Ware selbst ist auf einer Holzwalze (13) aufgerollt, welche rückwärts an der Maschine durch Arme getragen wird. Sie läuft von dieser über verschiedene Spannvorrichtungen gleichzeitig mit dem Mitläufer (14) in die Druckmaschine und verläßt sie mit diesem, um in die Trockenkammer zu gelangen. Der Zweck des Mitläufers wurde schon vorhin erwähnt; er dient zum Schutze der elastischen endlosen Druckdecke aus Wollfilz oder kautschukiertem Nesseltuch, welche um den Presseur läuft und über mehrere Rollen zu ihm zurückkehrt; aber er wird auch zum Einstellen der Muster verwendet. In der Trockenstube getrocknet, kann er mehrmals benutzt werden, muß aber von Zeit zu Zeit gewaschen und wieder getrocknet werden. Es gibt Vorrichtungen, welche gestatten, diese Reinigung auf der Druckmaschine selbst vorzunehmen, doch haben sich diese nicht allgemein eingeführt. Gewisse Druckereien benutzen die Rohware vor dem Bleichen als Mitläufer; man muß aber dann den Druck stark alkalischer Farben vermeiden, da sonst örtliche Mercerisation eintritt, die zu schweren Uebelständen Anlaß geben kann. Beim Absäuern dieser Rohware in der Bleiche muß besonders starke Säure (bis zu 5° B ϵ) verwendet werden.

Der Antrieb der Druckmaschinen erfolgt verhältnismäßig selten mittels Vorgelege von der Transmission aus. Meistens benutzt man für jede Druckmaschine eine Zwillingdampfmaschine, deren Stärke sich nach der Größe der ersten richtet. Noch zweckmäßiger ist der elektrische Antrieb, der vermittelt Elektromotoren erfolgt, die von einer Zentrale aus gespeist werden. Diese Einrichtung ist viel vorteilhafter und wirtschaftlicher, da der Betrieb durch Einzeldampfmaschinen große Dampfmengen verbraucht. Auf alle Fälle muß die Antriebsvorrichtung derart sein, daß die Einstellung bei geringer Geschwindigkeit erfolgen kann; sobald diese erreicht ist, kann dann die volle Betriebsgeschwindigkeit gegeben werden. Diese richtet sich übrigens auch darnach, ob einfarbige oder mehrfarbige Muster vorliegen, so daß die Produktion der Druckmaschinen sehr verschieden sein kann. Während eine einfarbige Maschine in 10 Stunden bequem 10 000 *m* drucken kann, liefert eine zwolfarbigige Druckmaschine unter den günstigsten Bedingungen höchstens 5000 *m*. Der Farbenverbrauch richtet sich selbstredend nach der Schwere des Musters; ein schwerer Decker gebraucht etwa 8 *kg* Farbe pro 100 *m*, leichtere Muster verbrauchen natürlich entsprechend weniger; doch sind meist 8–10 *kg* Farbe nötig, um das Chassis auszufüllen.

Das aus der Druckmaschine kommende Stück kann aber nicht direkt abgenommen werden, da die nasse Druckfarbe abflecken würde; es muß also die Druckmaschine mit einer Trockenvorrichtung (Trockenstuhl, Mansarde) verbunden sein, in welcher die bedruckte, nasse Ware sofort getrocknet wird.

Die Anordnung der Trockenvorrichtung selbst kann in verschiedener Weise erfolgen; entweder kann sie sich über der Druckmaschine oder hinter ihr befinden, dann kann die Trocknung mittels Dampfplatten erfolgen oder auch mittels warmer Luft (vgl. später Hotflue). Von der Druckmaschine austretend, geht die bedruckte Ware zunächst schräg aufwärts mit der Rückseite an einer Trockenplatte vorbei; dann horizontal über weitere erwärmte Platten, bis an das Ende des Trockenstuhls; hier wird sie durch eine Leitwalze nach unten gerichtet und geht dann zwischen Dampfplatten hindurch, durch Walzen geführt, bis sie getrocknet durch Zugwalzen

nach einem außerhalb der Trockenstube befindlichen Ableger befördert wird. Es ist zu beachten, daß die Ware in der Trockenstube nicht überhitzt wird, was für verschiedene Farben schädlich wäre; auch ein Stehenbleiben über den heißen Platten kann bei Oxydationsätzen gefährlich werden, da durch die eintretende Reaktions-

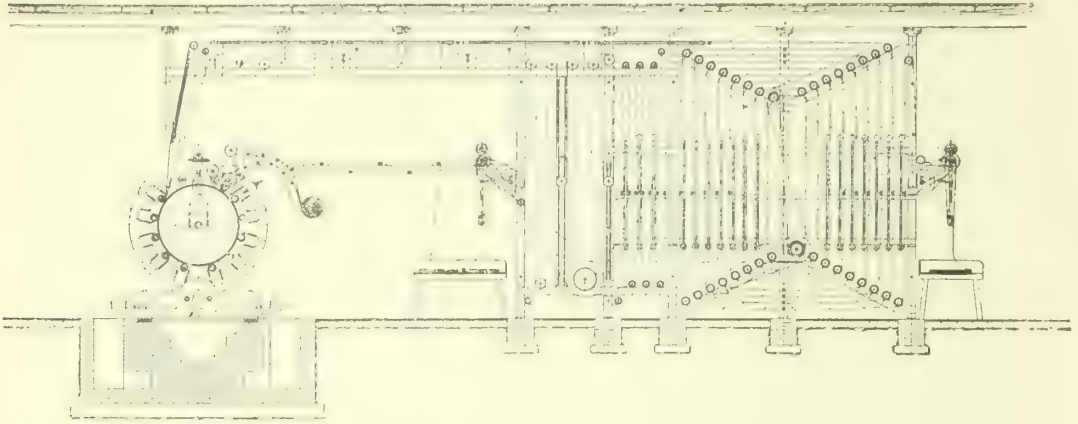


Abb. 8. Schnitt durch eine 10farbige Druckmaschine mit Dampfplatten-Trockenstuhl.
(ELSÄSSISCHE MASCHINENBAU-GESELLSCHAFT, Mülhausen.)
—— Ware; — — — Mitläufer; — — — Druckdecke.

wärme die Ware verbrennen könnte. Die Geschwindigkeit ist natürlich derart zu regeln, daß die Ware eben gut getrocknet herauskommt; sie hängt daher mit der Schwere des Musters zusammen; die Regulierung erfolgt dadurch, daß der Antrieb des Trockenstuhls von der Druckmaschine aus mittels Riemenübertragung geschieht.

Die Trockenstube dient auch zur Trocknung des Mitläufers und der Druckdecke; die letztere wird immer wieder benutzt, während die Mitläufer gewaschen werden müssen.

Druckwalzen.
Die Druckwalzen bilden einen Hohlzylinder aus Kupfer von 12–25 mm Dicke. Der Umfang beträgt 40 bis

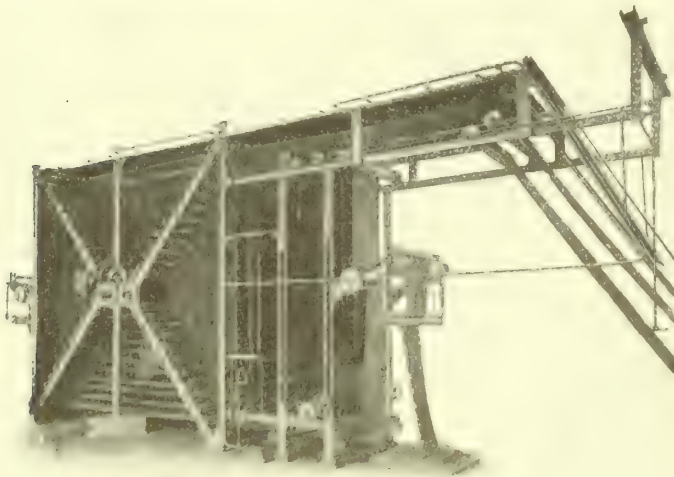


Abb. 9. Ansicht einer Heißluft-Mansarde.
(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A.-G., Zittau i. S.)

50 cm und das Gewicht 60–70 kg. Da für jede Farbe eines jeden Musters eine besondere Walze nötig ist und eine Druckfabrik mehrere Hunderte von Mustern besitzt, so ist die Anzahl der Kupferwalzen natürlich sehr groß, und sie stellen, nur als Metall gerechnet, ein ganz erhebliches Kapital dar, von den Gravürekosten abgesehen, die je nach Muster sehr verschieden groß sein können. Der innere Hohlraum der Walze ist schwach konisch ausgebohrt, und entsprechend sind die Stahlspindeln, auf welche sie auf-

gesteckt werden, ebenfalls schwach konisch. Für das Aufspindeln oder Abspindeln ist eine besondere Maschine notwendig: die Spindelausstoßmaschine oder Walzenspindelpresse, die entweder von Hand oder mechanisch betrieben werden kann.

Die Gravüre der Druckwalzen kann hier nur ganz kurz erläutert werden, da sie eine Industrie für sich bildet, die besondere durch längere Schulung ausgebildete Arbeiter verlangt¹. Bei schwierigen und großen Mustern wird die Gravüre von Hand ausgeführt mit dem Grabstichel unter Benutzung der Lupe, nachdem die Zeichnung auf die Walze in geeigneter Weise abgepaust wurde. Vielfach werden dagegen die Gravüren auf mechanischem oder chemischem Wege erzeugt. Handelt es sich um kleine Muster, welche sich auf der Walzenoberfläche stetig wiederholen, so wird das Motiv zunächst auf eine kleine, ungehärtete Stahlwalze übertragen, welche man die Molette nennt. Diese wird von Hand vertieft gestochen, hierauf wird sie gehärtet, und dann wird durch starken Druck das Muster auf eine zweite ungehärtete Stahlwalze übertragen, in der das Muster nun erhaben ist. Diese zweite Molette dient jetzt dazu, das Muster in die kupferne Druckwalze einzuprägen, wobei es natürlich notwendig ist, daß der Walzenumfang ein genaues Vielfaches des Molettenumfangs ist. Die Übertragung erfolgt auf der sog. Molettierbank, auf welcher die Stahlmolette unter starkem Druck auf die Kupferwalze angepreßt wird. Nachdem die Kupferwalze an dem einen Ende auf ihrem ganzen Umfange gemustert ist, rückt der Molettenträger um die Länge der Molette parallel mit der Achse der Walze vor; es wird dann die benachbarte Stelle graviert u. s. w., bis die ganze Walze mit dem Muster versehen ist.

Bei dem chemischen Verfahren wird die zu gravierende Walze mit einem Firnis überzogen, der gegen Säuren widerstandsfähig ist, und das Muster in geeigneter Weise eingeritzt. Hierbei wird der Firnis an den Ritzstellen entfernt und das Metall daher freigelegt. Durch Einlegen der Walze in Scheidewasser (ev. mit Chromsäurezusatz) oder Eisenchlorid wird an den gemusterten Stellen das Metall angeätzt, und man hat es in der Hand, die Ätzung so weit zu treiben, bis die gewünschte Tiefe der Gravüre erhalten ist.

Das Auftragen der Zeichnung erfolgt meist mit Hilfe des sog. Pantographen. Die auf die Walze aufzutragende, zweckmäßig vergrößerte Zeichnung liegt auf einer planen Fläche und wird hier mit einem Stift nachgefahren, dessen Bewegungen unter entsprechender Übersetzung auf mehrere Arme übertragen werden, die auf der gefirnißten Walze das Muster einzeichnen.

Für schwere Bodenmuster, die vielfach auf Messingwalzen ausgeführt werden, werden die sog. Haschüren auf einer besonderen Schneidebank (Liniiermaschine) ausgeführt. Man kann aber auch ein Muster in einer gleichmäßig geschnittenen oder punktierten Walze auf galvanoplastischem Wege aussparen, indem man die ganze Walze mit Ausnahme des Musters firnißt und dann die Walze in eine Kupferlösung eintaucht. Durch Elektrolyse schlägt man an den nicht gefirnißten Stellen Kupfer nieder, bis die Haschüren oder Gravüren vollkommen angefüllt sind.

Man hat oft versucht, das teure Kupfermetall für die Walzen durch billigeres Material zu ersetzen. So hat man auf eine Eisenwalze galvanoplastisch eine Kupferhülle niedergeschlagen und in dieser die Gravüre ausgeführt. Doch haben sich so hergestellte Walzen ebenso wie andere hier nicht aufzuzählende Versuche nicht bewährt.

¹ Ausführliches über Gravüre s. E. BERTHOUD, *Traité de la gravure sur rouleaux*. Mulhouse 1906.

Nur ausnahmsweise werden Nickelwalzen oder vernickelte Walzen gebraucht, so für den Schwefelfarbendruck, da die Kupferwalzen von Schwefelalkalien angegriffen werden; doch ist die Verwendung dieser Walzen stets nur eine geringe gewesen.

Viel wichtiger sind dagegen die Versuche, die Photogravüre zur Erzeugung von Druckwalzen zu verwenden. Die photographische Aufnahme des Musters wird auf die Walze in geeigneter Weise übertragen und diese dann in Eisenchlorid ausgeätzt. Beim MERTENSSchen Photogravürev erfahren wird die Stahlwalze, welche mit einer feinen Haut von elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer bedeckt ist, mit einer dünnen, lichtempfindlichen Gelatineschicht überzogen und dann der photographische Film aufgelegt. Durch Belichten erzielt man, daß die vom Bilde nicht bedeckten Stellen unlöslich werden, so daß man durch nachfolgendes Waschen die Walze an den zu bemusternden Stellen freilegt. Es genügt nun, auf chemischem Wege diese freigelegten Stellen auszuätzen, um eine für Papierdruck brauchbare Walze zu erhalten (s. auch Reproduktionsverfahren). Das MERTENSSche Photogravürev erfahren hat sich für den Rotationsschnelldruck von Zeitungen sehr gut eingeführt. Dagegen erfüllt es für den Kattundruck noch nicht die nötigen Bedingungen.

Im ROLFFSchen Dreifarbendruckverfahren wird das Dreifarbensystem verwendet, und die Übertragung der 3 Grundfarben erfolgt ebenfalls auf photographischem Wege. Man kann dann mit Hilfe von nur 3 Walzen buntfarbige Muster erzeugen, welche sonst z. B. 8 Walzen verlangen würden.

IV. Flachdruck. Es wäre natürlich für den Kattundruck eine erhebliche Vereinfachung, wenn die umständliche und kostspielige Gravüre der Druckwalzen fortfiel. An Versuchen hierzu hat es nicht gefehlt. Im Handdruck haben wir den Reliefdruck kennen gelernt: die zu bedruckenden Stellen sind erhaben; beim Walzendruck sind die gravierten Stellen dagegen vertieft: Tiefdruck. Zwischen beiden liegt nun der Flachdruck oder lithographische Druck, wie er in der Steindruckerei üblich ist, der weder erhaben noch vertieft ist; bei diesem wird die wechselseitige Abstoßung von Fett und Wasser benutzt (s. Reproduktionsverfahren). Eine Übertragung desselben auf die Kattundruckerei ist z. B. von Hoz versucht worden. Das zu erzielende Muster wird zunächst auf die vollkommen glatte Aluminiumwalze mit Eisenkern mittels einer seifenhaltigen, lithographischen Umdruckfarbe aufgebracht und hierauf die Walze mit einer sauren Flüssigkeit ausgeätzt, wobei die Seife zerlegt und das Muster wasserunlöslich wird. Die Walze erlangt hierdurch die Eigenschaft, an den glatten Stellen eine Fettfarbe abzustößen, während die ausgeätzten Stellen des Musters die fette Farbe zurückhalten, welche dann in geeigneter Weise auf die Stoffbahn übertragen werden kann. Es sind allerdings, um das Muster auf der Walze vollkommen zu fixieren, noch verschiedene andere Operationen notwendig, die aber hier nicht angeführt werden sollen. Die Druckmaschine besteht dann aus einer in der eben beschriebenen Weise vorbereiteten Druckwalze und einem darunter liegenden Presseur. Der Druckwalze wird durch eine Farbwalze die fette Farbe zugeführt, während eine zweite Walze durch Wasserzufuhr dafür sorgt, daß die glatten Stellen die Fettfarbe abstoßen. Die Stoffbahn geht ohne Mitläufer zwischen Preßwalze und Druckwalze hindurch. Natürlich ist die Zusammensetzung der Druckfarben erheblich verschieden von den im Relief- oder Tiefdruck üblichen wässerigen Farben. Hier müssen fette Farben mit Ölfirnis gebraucht werden; doch kann man es trotzdem erreichen, mit Anilinfarben, Beizenfarben usw. zu arbeiten (*Z. Farben.* 1, 10 [1902]). Der Flachdruck ist öfters im großen versucht worden, doch haben die Unter-

nehmungen mit Flachdruck (SOCIÉTÉ D'IMPRESSION LITHOGRAPHIQUE, Lisieux, Calvados) bis jetzt keinen dauernden Erfolg gehabt. Es liegt aber trotzdem hier ein interessanter Gedanke vor, dessen Verwirklichung für den Kattundruck von der allergrößten Bedeutung werden könnte.

V. Verschiedene Druckverfahren. Das Drucken mit der oben beschriebenen Walzendruckmaschine ist in den meisten Druckfabriken üblich. Es braucht aber kaum bemerkt zu werden, daß es noch viele andere Methoden gibt, bedruckte Ware zu erzeugen, von denen einige eine gewisse Verwendung gefunden haben.

Zunächst kann die Druckmaschine selbst in verschiedener Ausführung gebaut werden, doch kann auf die verschiedenen Abarten hier nicht eingegangen werden. Dann gibt es Duplexmaschinen, welche gestatten, beide Seiten des Stoffes mit gleichen oder verschiedenen Mustern zu bedrucken. Sie bestehen aus 2 Druckmaschinen, die zusammen gekuppelt sind und von denen jede ihren Presseur und ihre Druckwalzen besitzt. Für einfache leichte Muster kann der Zweiseitendruck auch mit Hilfe des Verfahrens von MAC-NAB erzielt werden, welches darauf beruht, daß die eine Seite der Ware direkt bedruckt wird, während die zweite die Farbe indirekt von einem Mitläufer erhält, der leicht kautschukiert ist und daher die ihm übertragene Farbe nicht aufsaugt, sondern an die Rückseite abgeben kann. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß für zweiseitigen Druck die Ware genügend dicht sein muß, damit der Druck nicht durchschlägt.

Die Druckerei ist eigentlich nichts anderes als ein Ersatz der Buntweberei und daher stets bestrebt, die von dieser erzielten Effekte nachzuahmen. Eine sehr gute Hervorhebung des Webeeffects wird durch den Schleifdruck erzielt, der anscheinend zuerst von JAMES BLAIR (1895/96) gebraucht wurde¹. Wie der Name angibt, schleift hier die Ware über die Druckwalze ohne Druck, und es werden daher bloß die hervorstehenden Stellen des Gewebes mit Farbe versehen. Eine Abänderung des ursprünglichen Verfahrens ist der Firma ZUNDEL in Moskau patentiert worden (*F. P.* 375072 [1907]). Der Schleifdruck ist aber auf wenige Stoffarten beschränkt und gestattet nicht, Gewebe mit einfachen Bindungen (Baumwollnessel, Wollmusselin u. s. w.) so zu bedrucken, daß eine vollständige Imitation des Webeeffects erhalten wird. Hierzu ist es nötig, daß bloß die Kreuzungsstellen von Kette und Schuß mit Farbe versehen werden und insbesondere die Schußfäden, während die Kette möglichst ungefärbt bleiben soll.

Eine vollständige Lösung dieser Frage erreicht man mit dem von ED. SIEFFERT erfundenen Leichtdruck. Die Ausführung erfolgt auf einem Foulard; die untere Walze ist graviert und mit Farbtrog und Farblieferungswalze versehen, während die obere glatte Walze mit Kautschuk überzogen ist. Sie dient als Presseur, und ihr Gewicht genügt, um die Farbe bloß in die hervorstehenden Teile des Gewebes einzudrücken. Die Gravüre der Druckwalze muß allerdings besonderen Bedingungen entsprechen; so muß sie zum Druck eines Wollmusselins, der etwa 25 Fadenkreuzungen pro *qcm* zählt, ungefähr 8–10 Haschüren oder Picots pro *mm* aufweisen, also in der Art ausgeführt sein, wie sie auch beim Silkfinish üblich ist. Durch den Leichtdruck oder Schleifdruck kann man auf gefärbten Geweben mit haariger Oberfläche (Samt, Velours, Flanell u. s. w.) Changeanteffekte erzielen, indem man nur die Spitzen der Haare mit einer Farbe anfärbt, die mit der Bodenfarbe kontrastiert. In der Aufsicht wird man dann hauptsächlich die Bodenfarbe erblicken, in der Übersicht die Haarspitzenfarbe und, wenn das Gewebe in Falten geworfen ist, gleichzeitig

¹ Vgl. J. DÉPIERRE, *Traité d'impression*. V, 421.

beide Farben, wodurch ein Schillereffekt (Changeant) entsteht, wie er bei Seidenwaren vielfach durch die Weberei (Kette und Schuß von verschiedener Farbe) erzielt wird. Solche Schillereffekte, die den Geweben ein seidenähnliches Aussehen verleihen, können noch nach anderen Methoden erhalten werden (BOYFUX, *F. P.* 328013; KARL KÜBLER *D. R. P.* 172036, 187126, u. a. m.).

Durch Auftragen von geschmolzenem Wachs auf das Gewebe erzeugt man, wie in der historischen Einteilung erwähnt wurde, Wachsreserven, die bei nachherigem Ausfärben ungefärbt bleiben; doch entsteht durch Risse in der Wachsreserve eine eigentümliche Aderung, die für die sog. Batik charakteristisch ist. Auch jetzt noch werden in Indien solche Batiks hergestellt; ein erheblicher Teil wird allerdings mit den neueren Druckverfahren in den Niederlanden und in der Schweiz erzeugt.

Eine bedeutende Rolle spielt die Wachs- oder Harzreserve in der Seidendruckerei, wo sie die Erzeugung vollkommen weißer Reservemuster auf gefärbten Böden (schwarz und blau) gestattet; diese Fabrikation ist eine Spezialität von Lyon (vgl. Seidendruckerei).

Harzreserven werden ebenfalls zur künstlichen Ausschmückung einzelner wertvoller Roben in Verbindung mit der Handmalerei gebraucht, doch möge von diesen speziellen Ausführungsarten, die keine Großproduktion gestatten, also nicht direkt industriell sind, hier abgesehen werden.

Technische Bedeutung besitzt dagegen der Spritzdruck¹, der ursprünglich hauptsächlich zum Kolorieren von Seidengeweben gebraucht wurde, vielfach neuerdings aber auch für billigere Gewebe verwendet wird. Das Prinzip des Spritzdrucks besteht darin, die Farbe mittels Preßluft zu zerstäuben und den Farbstrahl auf das ruhende Gewebe zu richten. Zur Erzielung der verschiedenen Muster sind Schablonen vorhanden, die entsprechend ausgeschnitten sind; an den ausgesparten Stellen wird das Gewebe angefärbt. Durch Nähern oder Entfernen des Zerstäubers hat man es in der Hand, hellere oder tiefere Töne zu erzielen; der Spritzdruck gestattet daher, Schattierungen, Ombrés, überhaupt Effekte zu erzielen, die mit den gewöhnlichen Druckmethoden kaum oder nur schwer erreichbar sind. Allerdings ist die Lieferung bei weitem geringer als beim Walzendruck oder sogar beim Handdruck, aber die Ausführung viel kunstvoller.

Als Zerstäuber können verschiedene Apparate gebraucht werden, z. B. der Airostyl von A. KRANTZBERGER & Co., Leipzig, der Luftikus von GRUBE, der Aerograph u. s. w., die alle eine mehr oder weniger ähnliche Bauart aufweisen.

Sie bestehen meist aus einem Farbbehälter mit entsprechender Ausflußöffnung, der mit einer Preßluftleitung (2 Atm.) verbunden ist. Die Preßluft bewirkt die Zerstäubung; das Verhältnis zwischen der Ausflußöffnung der Farbe und der Ausströmungsöffnung der Preßluft kann je nach dem gewünschten Zerstäubungsgrade geändert werden. Mit Hilfe dieser Apparate lassen sich sogar plastische Farben auf Schwarz spritzen, wodurch bunte und sogar weiße Illuminationen ohne Atzwirkung erzielt werden können. Beim Spritzdruck werden, wie erwähnt, entsprechend ausgeschnittene Schablonen gebraucht, man kann, wie in der historischen Einleitung angeführt wurde, auch mittels solcher durch Aufstreichen oder Aufpinseln ebenfalls gemusterte Ware erzeugen, ein Verfahren, welches jetzt noch in China und Japan verwendet wird.

Dann sei bemerkt, daß man auch auf photographischem Wege auf dem Gewebe Muster erzeugen kann, indem man die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen benutzt, deren Kupplungsfähigkeit durch Belichtung zerstört wird, und nachher in einem passenden Phenol oder Amin entwickelt. Auch die Tatsache, daß Diazosulfonate nur bei Gegenwart von Licht mit einer passiven Komponente kuppeln, kann zur photochemischen Erzeugung von Färbungen benützt werden.

¹ Ausführlicheres über den Spritzdruck: DONDAIN, *Färb. Ztg.* 1912, 154.

Vorbereitung der Ware zum Druck.

Die zum Druck bestimmte Ware muß verschiedene mechanische und chemische Operationen durchmachen, ehe sie druckfertig ist. Von den chemischen Operationen der Entschlichtung und des Bleichens möge hier abgesehen werden, da sie unter Gespinstfasern zur Sprache gebracht werden. Meist kommt gebleichte Ware zum Druck, da nur auf einer solchen ein gleichmäßiger Druck zu erzielen sein wird. Außerdem muß aber die Ware auch in mechanischer Hinsicht gereinigt werden, damit sie eine vollkommen glatte Oberfläche besitze (bei Kattun, Atlas u. s. w.), so daß keine Anstände beim Druck entstehen. Dies wird erreicht durch die Operationen des Sengens, des Scherens und des Bürstens.

Das Sengen wird allgemein vor dem Bleichen durchgeführt mittels dafür geeigneter Vorrichtungen: Plattensenge, Zylindersenge oder Gassenge, u. zw. wird meist einseitig gesengt; die gesengte Seite gilt als rechte Seite und wird später bedruckt. Zweck des Sengens ist, die oberflächlichen Härchen und den Flaum zu entfernen, die der Ware ein unschönes Aussehen erteilen. Durch die Bleichoperationen wird wieder Flaum erzeugt, außerdem sind noch Fäden und Knoten vorhanden, deren Entfernung bei Glatware durch die Operation des Scherens bewirkt wird. Die Schermaschine ist derjenigen ähnlich, welche in der Appretur (Bd. I, 544) Verwendung findet. Sie besteht im wesentlichen aus einem wagrecht liegenden, festen Untermesser aus gehärtetem Stahl und einer rotierenden Walze, die in Schraubenlinien aufgezeichnete Schermesser aus ca. 1 mm dicken Stahlblechschienen trägt. Die Ware geht zwischen dem festen Untermesser und dem sehr schnell rotierenden Schermesser breit hindurch, wobei alle vorstehenden Fäden u. s. w. glatt wegrasiert werden. Die Leistung dieser Maschine sowie der nachfolgenden Bürst- und Klopfmachine muß selbstredend eine ziemlich erhebliche sein; sie beträgt etwa 1500 m pro Stunde.

Außerdem muß die Ware noch gebürstet werden, um nachträgliche Verunreinigungen, Fäden, Flocken u. s. w. zu entfernen; dann wird meist aufgerollt, was in Verbindung mit dem Bürsten erfolgen kann. Etwa vorhandene Falten oder umgelegte Kanten können durch Kalandern oder zweckmäßiger durch trockenes Rahmen auf dem Zirkularkluppenrahmen von GEBAUER entfernt werden, welcher ebenfalls die Ware auf die zum Drucken nötige Breite auszieht. Bei gewissen Stoffen ist zur Erzielung der Fadengeradheit der Gewebe eine Aufweichung des Gewebes mit nachfolgendem Rahmen auf dem Spannrahmen notwendig.

Das Zusammenhaften der Stücke kann entweder durch Vernähen oder durch Zusammenkleben mittels Stärkepapp erfolgen. In letzterem Fall muß die Klebestelle auf einer Dampfplatte getrocknet werden.

Bei gerauhten Geweben, die auf der gerauhten Seite bedruckt werden, hat das Bürsten vor dem Druck außerdem den Zweck, die Schur recht glatt und fest zu legen; es muß, wie auch bei geschnittenen Samt, das Drucken in der Schurrichtung stattfinden. Vielfach kommt aber auch bereits vorpräparierte Ware zum Drucken, die mit Metall- oder Tanninbeizen, β -Naphtholpräparation, Ölbeizen oder Anilinschwarz vorgeklotzt wurde.

Diese Vorpräparation wird auf dem Foulard (Abb. 10) gegeben; die Ware läuft breit durch einen mit der Präparation gefüllten Trog (Chassis) und wird dann zwischen 2 bzw. 3 Walzen (Foulard), die meistens aus Metall mit Gummiüberzug bestehen, ausgepreßt.

Durch Hebel und Gewichte wird die obere Walze so beschwert, daß das Gewebe ungefähr sein eigenes Gewicht Flüssigkeit mitnimmt. Hierdurch wird bedingt, daß bei schweren Stoffen verdünntere Bäder und bei leichten Stoffen konzentriertere Bäder zur Klotzung nötig sind. Die aus den Quetschwalzen kommende Ware kann aufgerollt und dann auf einer geeigneten Trockenvorrichtung breit

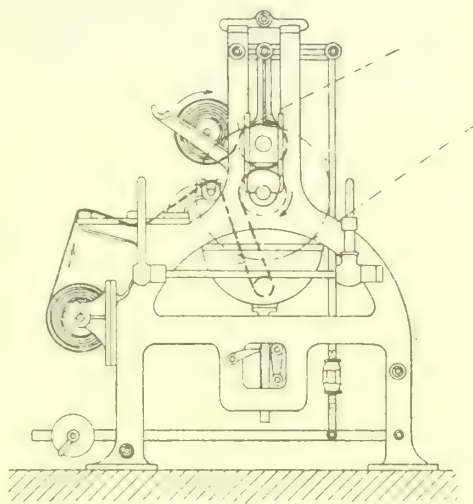


Abb. 10. Foulard zum Klotzen der Gewebe.

getrocknet werden. Hierzu können Zylindertrockenmaschinen, Spannrahmen oder Lufttrockenmaschinen (Hotflue) Verwendung finden; die Zylindertrockenmaschine ist zwar sehr leistungsfähig, sie kann aber nicht für alle Präparationen gebraucht werden, da die Metalleinwirkung und die hohe Temperatur vielfach schädlich wirken. In gewissen Fällen (Ölbeizen, Naphtholpräparation u. s. w.) kann man sich

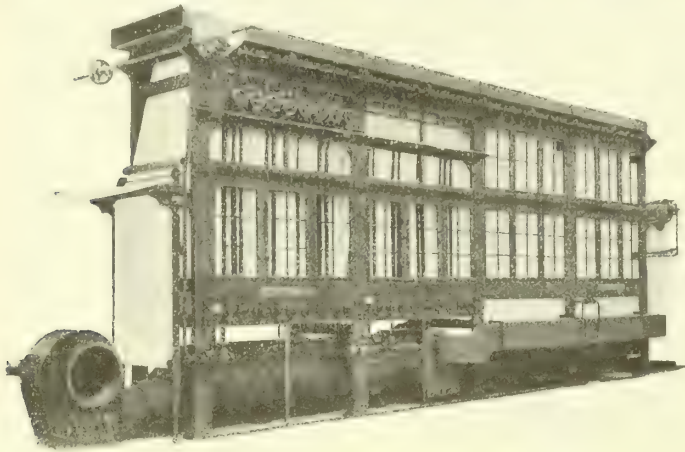


Abb. 11. Vertikale Hotflue.

(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A.-G., Zittau i. S.)

helfen, indem man die ersten Walzen umwickelt. Der Spannrahmen ist wenig leistungsfähig, außerdem kann es vorkommen, daß die Kluppenkette oder die Nadelkette zeichnen. Am geeignetsten ist die Hotflue (Abb. 11), welche für alle Warengattungen sowie alle Präparationen zu gebrauchen ist und direkt an den Foulard angeschlossen wird, so daß die Quetschwalzenverlassende Ware

sofort faltenlos in die Trockenstube läuft. Dies ist wichtig, da nicht nur beim Klotzen entstehende Falten, sondern auch Trockenfalten bei der späteren Entwicklung sichtbar werden. Die Hotflue besteht aus einem Rahmengestell entsprechender Größe, welches

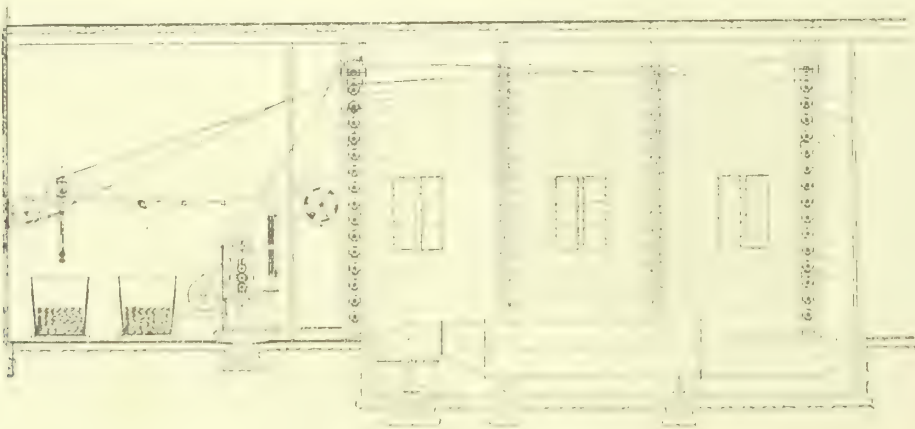


Abb. 12. Foulard mit Hotflue.

(ELSASSISCHE MASCHINENBAU-GESELLSCHAFT, Muhlhausen.)

hölzerne oder kupferne Walzen trägt, die so angeordnet sind, daß die Gewebbahn in senkrechten oder horizontalen Lagen durchgeführt wird. Erstere Anordnung ist im allgemeinen vorzuziehen, da die Trocknung hierbei gleichmäßiger vonstatten geht. Die ganze Maschine ist entsprechend eingemauert oder von einem hölzernen Gehäuse eingeschlossen, in welchem Fenster angebracht sind, um den Gang der Ware zu beobachten.

Die nötige Hitze wird entweder durch vertikale Dampfplatten geliefert, mit denen parallel die zu trocknende Ware streicht, oder wie bei der Trockenstube der Druckmaschine durch Einblasen von warmer Luft mittels eines Ventilators; diese wird mit Hilfe eines durch Dampf geheizten Röhrenkessels erzeugt. Dunsthauben oder ein Exhaustor sorgen für die Abfuhr der gebildeten Dämpfe.

Der Warenausgang kann auf derselben Seite erfolgen wie der Wareneingang, was für die Übersicht wertvoll ist und eine Vereinfachung der Arbeit darstellt. Zu beachten ist, daß die Ware in der Trockenkammer nicht stehen bleibt und nicht überhitzt wird, da empfindliche Präparationen (Prud'hommeschwarz, Oxydationsschwarz u. s. w.) hierbei leiden können. Am besten ist es, wenn die Ware gerade trocken herauskommt; da verschiedene Stoffgattungen je nach der Dicke mehr oder weniger rasch trocknen, muß die Geschwindigkeit entsprechend vergrößert oder vermindert werden können. Bei mittlerer Ware können mindestens 10 000 *m* in 10 Stunden präpariert werden. Da der faltenlose Gang der Gewebe für tadellose Ware unbedingt geboten ist und gewisse Gewebearten die Eigentümlichkeit besitzen, sich zusammenzuringeln, benutzt man auch mitunter Trockenstuben, welche 2 endlose Nadelketten enthalten, in denen die Kanten der Gewebe, sobald sie aus dem Foulard kommen, eingehängt werden. Diese Maschine kann außer zum Klotzen auch zur Appretur (s. d.) gebraucht werden.

Im allgemeinen gilt die Lufttrockenmaschine in Verbindung mit dem Foulard nur als Hilfsmaschine für die Druckerei. Da mit ihr aber auch viel glattgefärbte Ware: Oxydationsschwarz, dann sämtliche Metallbeizen- und Tanninbeizenfärbungen ausgeführt werden, kann sie andererseits auch als einfarbige Druckmaschine in der Produktionsaufstellung mitgerechnet werden. Endlich kann sie auch zum Klotzen heiler Töne für Glattware oder auf bedruckter Ware Verwendung finden. Auf alle Fälle ist sie für den Kattundrucker eine außerordentlich wertvolle und unentbehrliche Vorbereitungsmaschine.

Behandlung der Ware nach dem Drucken.

Die aus der Druckmaschine kommende Ware bedarf in den meisten Fällen einer Nachbehandlung, um die aufgedruckten Farben zur Entwicklung zu bringen und genügend echt zu fixieren, dann aber auch, um die Verdickung zu entfernen und durch entsprechende Operationen die erhaltenen Farben möglichst lebhaft zu erhalten und die unbedruckten, weißen Stellen der Ware zu reinigen.

Nur für billige Exportware kann die direkt aus der Druckmaschine kommende getrocknete Ware zur Fertigstellung gelangen, da die so erhaltenen Färbungen nur ungenügende Echtheit aufweisen. Die Art der Fertigstellung richtet sich selbstredend nach der aufgedruckten Farbe, so daß ein allgemeiner Gang nicht angegeben werden kann; es soll dies für die verschiedenen Druckverfahren jeweils an späterer Stelle erfolgen. Es können also hier nur die allgemeinen Operationen zur Sprache kommen, und von diesen ist eine der wichtigsten das Dämpfen, welches daher eingehender zu besprechen ist.

Das Dämpfen hat in den modernen Fabriken fast überall die früher übliche Warenhänge ersetzt, welche die Entwicklung gewisser Farben durch längeres Verweilen in einem geheizten Raume bewirkte (Anilinoxydationsschwarz, Tonerde- und Eisenbeizen u. s. w.). Der Zweck des Dämpfens besteht darin, durch die erhöhte Temperatur die Reaktion zwischen den Komponenten der Farbe zu bewirken, wobei die Farbe oder der Farblack gebildet werden. Gleichzeitig findet eine Verflüchtigung der ev. noch vorhandenen Lösungsmittel statt, und die Feuchtigkeit des Dampfes

bewirkt einen richtigen Färbeprozess der Faser. In anderen Fällen hat das Dämpfen den Zweck, die reaktionsfähige Verbindung zur Einwirkung zu bringen (Ätzen z. B.) oder, wie bei Albuminfarben, das Klebemittel unlöslich zu machen. Da durch das Dämpfen sehr verschiedenartige Wirkungen erzielt werden sollen, ist es natürlich, daß die Dämpfdauer und die Dämpfbedingungen in erheblichen Grenzen variieren können. Dementsprechend sind auch die mechanischen Vorrichtungen sehr verschieden, welche die Ausführung der Dämpfoperation bezwecken.

Schnelldämpfer oder Mather-Platt. Handelt es sich darum, die Ware nur verhältnismäßig kurze Zeit zu dämpfen, so dient hierzu der als Schnelldämpfer oder Mather-Platt bekannte Dämpfapparat.

Er besteht aus einem gußeisernen Kasten (Abb. 13) mit oberer Heizplatte, in welchem 2 Reihen Rollen angebracht sind, durch welche die Ware in auf- und absteigenden Bahnen bewegt wird. Die Ware tritt durch einen schmalen Spalt über geheizte Rohre in den Kasten herein, durchzieht ihn, durch die Leitrollen geführt, und

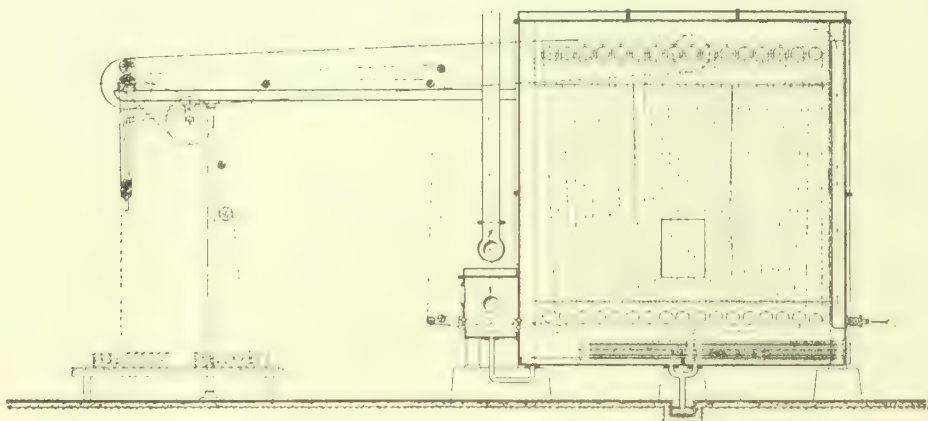


Abb. 13. Schnell- oder Vordämpfer, Mather-Platt.

kommt durch denselben Spalt wieder heraus, worauf sie abgelegt wird. Der Dampf wird im Sinn der Pfeile durch den Kasten geführt und verläßt ihn links unten durch den Spalt, um durch einen Dunstschlot zu entweichen. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß alle Vorrichtungen (Heizkörper) getroffen werden müssen, um die Bildung von Wassertropfen zu verhindern. Der Kasten kann 60–120 m Stoff fassen, und es kann die Dämpfdauer nach Wunsch von $\frac{1}{2}$ Minute bis zu 5 Minuten dauern. Meist wird nur 1 Stück gedämpft; man kann aber bei geeigneter Vorrichtung gleichzeitig auch 2 Stoffbahnen dämpfen, indem man die Stücke mit ihrer Rückseite aufeinanderlaufen läßt. Charakteristisch ist das Dämpfen ohne Mitläufer, welcher nur ausnahmsweise bei sehr schweren Mustern gebraucht wird. Der Antrieb erfolgt meistens durch eine kleine Dampfmaschine oder einen Elektromotor, welche gestatten, die nötige Geschwindigkeit zu regeln. Wird eine längere Dämpfzeit gewünscht, so kann man die Ware mehrere Male durch den Apparat gehen lassen.

Was nun die Dämpfbedingungen anbelangt, so hängen sie wesentlich von der zu entwickelnden Farbe ab. Anilinoxydationsschwarz, Tonerde- und Eisenbeizen werden bei 80° gedämpft; Ferrocyandampfschwarz bei 100°; Hydrosulfitäten bei 102–105° u. s. w. Für Reduktionsätzen, insbesondere Hydrosulfitäten, soll der Apparat luftfrei sein. Auch der Feuchtigkeitsgrad ändert sich in weiten Grenzen; während der Indigoglykosedruck mit Wasser gesättigten Dampf verlangt, müssen

alkalische Farben und Ätzen trocken gedämpft werden, um ein Ausfließen zu verhindern. Ganz besondere Bedingungen sind dann auch beim Dämpfen der Küpenfarben vonnöten. Es braucht daher wohl kaum angeführt zu werden, daß für jede besondere Farbe die besten Bedingungen ermittelt werden müssen, und es versteht sich von selbst, daß man nicht hintereinander Anilinschwarz, Oxydations- und Reduktionsätzen dämpfen kann, sondern es muß eine entsprechende Arbeitsteilung vorgenommen werden. In großen Fabriken, die über mehrere Schnelldämpfer verfügen, ist es angezeigt, für die verschiedenen Artikel (Oxydationsätzen, Reduktionsätzen, Anilinschwarz u.s.f.) je einen besonderen Apparat zu reservieren, was allerdings in kleineren Betrieben nicht möglich ist.

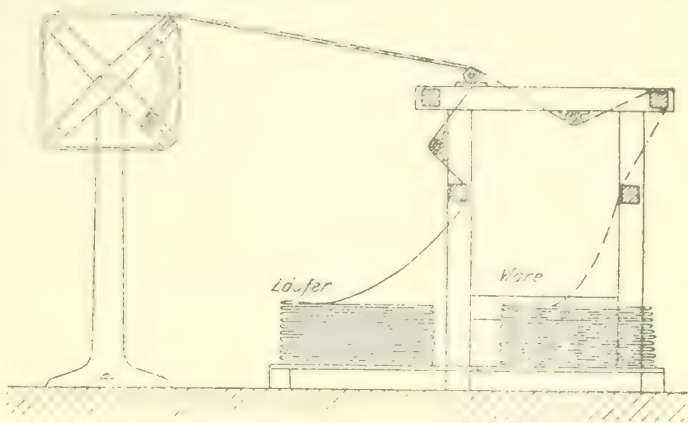


Abb. 14. Haspelpvorrichtung für das Sackdämpfen.

Dämpfapparate für längeres Dämpfen. Der Schnelldämpfer ist ganz unentbehrlich; er gestattet aber nur solche Ware zu dämpfen, die in kurzer Zeit entwickelt wird, da die mehrmalige Passage sehr zeitraubend ist. Sobald längeres Dämpfen nötig wird, wie bei den sog. Dampffarben, sind daher andere Vorrichtungen erforderlich. Die Einrichtung der Dämpfapparate ist davon abhängig, ob unter gewöhnlichem Druck oder mit Überdruck gedämpft wird, dann aber auch von der Tagesproduktion, da bei bedeutender Lieferung kontinuierliche Apparate gebraucht werden, während für geringere Produktion ein diskontinuierliches Arbeiten angezeigt erscheint.

Zu bemerken wäre zunächst, daß bei längerem Dämpfen die Ware nicht direkt dem Dampfe ausgesetzt werden darf, wie dies beim Schnelldämpfer der Fall ist, da sonst ein Fließen der Farben stattfindet. Sie muß daher in einem Sack gedämpft werden, der die äußere Umhüllung des Stückes bildet, und vielfach ist es sogar notwendig, einen Mitläufer zwischen die verschiedenen Lagen des Stückes einzulegen, um ein Abflecken auf der Rückseite zu verhindern. Die Herstellung der für das Dämpfen nötigen Warenballen erfolgt auf einem zusammenklappbaren Haspel (Abb. 14), auf dem man mit Mitläufer etwa 50 m und ohne Mitläufer 100 m aufhaspeln kann.

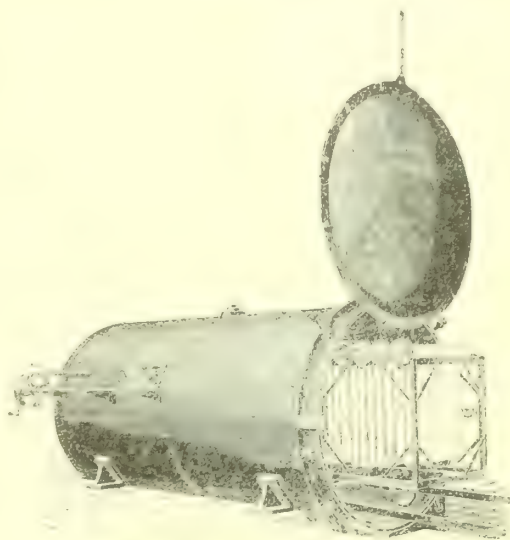


Abb. 15. Dämpfapparat zum Dämpfen unter Druck von FR. GEBAUER, Charlottenburg.

Man bedeckt dann mit mehreren Lagen Packtuch, schließt den Sack mittels Stecknadeln, klappt den Haspel zusammen, wodurch der Sack abgenommen werden

kann, und steckt ihn auf eine Rolle. Etwa 8–10 Säcke hängt man in eine rechteckige, gemauerte Kufe von entsprechender Größe, die mittels eines Deckels abgeschlossen werden kann, und läßt nun den Dampf einströmen, so daß ein schwacher Überdruck vorhanden ist. Es ist unbedingt nötig, daß während des Dämpfens die Warenballen gedreht werden, da sonst die auf den Rollen aufliegenden Stellen heller werden. Die Dämpfdauer beträgt je nach den Farben 1–2 Stunden.

Die Dämpfdauer kann abgekürzt werden, wenn man unter Druck dämpft; dies erfolgt in großen, zylindrischen, eisernen Kesseln (Abb. 15), welche in der Weise angeordnet sind, daß man mit einem Wagen einfahren kann, welcher die zu dämpfenden, wie oben eingerollten Stücke trägt. Je nach der Größe kann man bis zu 20 Säcke gleichzeitig dämpfen. Der Abschluß erfolgt durch einen beweglichen Boden, der in entsprechender Weise bewegt wird und einen vollkommen dichten Abschluß gestattet. Auch hier ist eine Vorrichtung vorhanden, um während des Dämpfens eine langsame Drehung der Rollen zu bewerkstelligen. Der Kessel ist selbstredend mit der nötigen Armatur: Einlaß- und Auslaßventil, Dampfeinströmungsrohr mit nach unten gerichteten Löchern, Sicherheitsventil, Wasserabscheider, Manometer u. s. w. versehen.

Die Dämpfzeit kann meist auf $\frac{3}{4}$ Stunden bei $\frac{1}{4}$ *Atm.* Überdruck verkürzt werden. Während der eine Wagen beim Dämpfen ist, wird ein zweiter beladen, so daß das Dämpfen nahezu kontinuierlich erfolgen kann. Nach dem Dämpfen wird der Sack wieder auf einen Haspel gebracht und dann von Hand oder maschinell wieder abgerollt. Bei großer Produktion empfiehlt sich die Aufstellung eines Continuedämpfers, von dem hauptsächlich das System MATHER & PLATT in Salford bei Manchester erwähnt sei.

Der Continuedämpfer (Abb. 16) besteht aus einer großen gemauerten Kammer, welche oben mit Heizplatten abgedeckt ist, während unten Heizrohre vorhanden sind. Die ganze Kammer wird durch eine Dampfleitung in geeigneter Weise mit Dampf gefüllt, so daß ein schwacher Überdruck vorhanden ist. Die Ware wird oben durch Zugwalzen und Leitrollen zugeführt und tritt in die Kammer in voller Breite durch eine Schlitzöffnung vertikal ein; bevor sie aber den Boden der Kammer erreicht, wird sie von einem langsam vorwärtsgelenden, horizontalen Metallstab erfaßt, der eine Schleifenbildung veranlaßt, so daß eine neue Stofflage nach unten sinkt, bis der Vorgang sich bei einem zweiten vorrückenden Metallstab wiederholt u. s. w. Die ganze Kammer wird so mit senkrechten, ruhenden Stoffbahnen gefüllt, welche, von den Metallstäben getragen, mit diesen durch eine endlose Kette weiterbewegt werden. Am Ende der Kufe angelangt, wird das Stück durch Zugwalzen erfaßt und tritt durch einen zweiten Schlitz nach außen, während die in der Transportkette freiliegenden Metallstangen herausrollen und wieder nach der Eingangsstelle befördert werden.

In der Vorrichtung nach REMY-WELTER bleiben dagegen die Metallstangen in der Dämpfkufe, da sie nicht nur auf beiden Seiten in 2 endlosen Ketten ruhen, wie in dem eben beschriebenen System, sondern mit diesen fest verbunden sind. Die Ketten gehen dann bis nahezu auf den Boden der Kammer herunter und unter der Stofflage hindurch, so daß sie einen geschlossenen Kreislauf bilden. Hierdurch wird erreicht, daß eine Abkühlung der Metallstäbe, die eine Kondensation bewirken kann, vermieden wird; auch fällt das Einsetzen der Metallstäbe für ihre Rückbeförderung weg.

Die erzeugten Stoffalten haben eine Länge von etwa 9 m, und die Kammer kann in einfacher Lage etwa 2000 m Stoff fassen. Man kann aber beträchtlich mehr Ware dämpfen, da man 2 und bei leichten Mustern sogar 4 Lagen Ware gleichzeitig durchlaufen lassen kann, wobei 2 Mitläufer nötig sind. Dagegen kann man 3 Lagen Ware mit nur 1 Mitläufer dämpfen, indem man die eine Lage gegen die Rückseite der zweiten Lage laufen läßt. Bei schweren Mustern empfiehlt es sich, nur 2 Lagen zu nehmen, die mit ihren bedruckten Flächen gegeneinander gerichtet, aber durch einen Mitläufer getrennt werden. Die Dämpfzeit dauert etwa 1– $\frac{5}{4}$ Stunden; bei schweren Böden kann ein zweimaliges Dämpfen empfehlenswert sein. Als Mitläufer kann Rohware dienen, wobei aber zu beachten ist, daß lange gedämpfte Ware geschwächt wird, oder es werden für die Dämpfe eigene Mitläufer geführt.

Bevor die Ware durch die Continuedämpfe geht, wird sie häufig zuerst durch den Mather-Platt genommen, was den Vorteil hat, die Farben bereits vorläufig zu fixieren und die größten Mengen der Essigsäure zu verflüchtigen; es wird die Gefahr des Abblekens in der Continuedämpfe dadurch vermindert.

Die oben beschriebene Continuedämpfe ergibt sehr gute Resultate und ist in Großbetrieben ganz unentbehrlich. Immerhin gibt es doch noch einzelne Farben, die man zweckmäßiger im Sack dämpft, wie helle Unitöne, dann auch mitunter schwere Decker. Auch für das Dämpfen der Wolle und der Seide kann das Sackdämpfen kaum entbehrt werden.

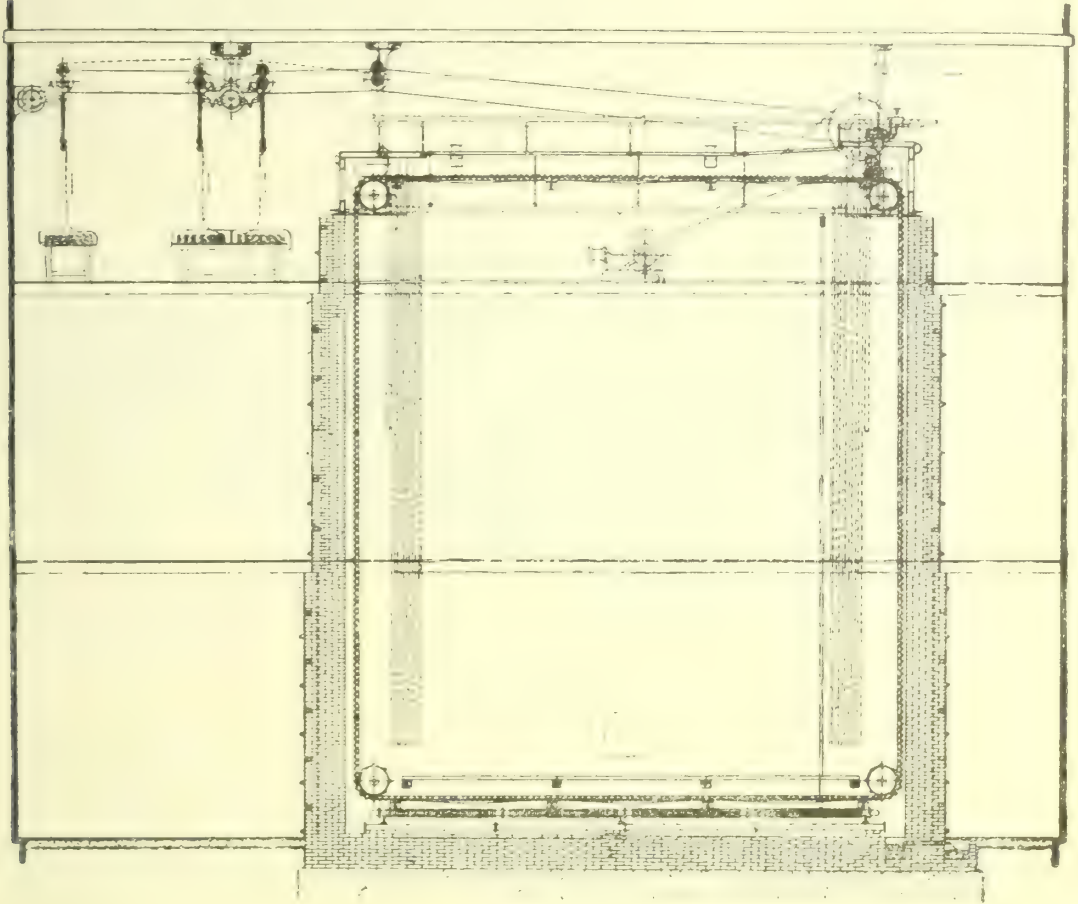


Abb. 16. Continuedämpfer.

(ELSASSISCHE MASCHINENBAU-GESELLSCHAFT, Mülhausen.)

Es braucht wohl auch kaum erwähnt zu werden, daß auch beim Continuedämpfapparat wie beim Mather-Platt die Ware, die zusammen gedämpft werden soll, entsprechend ausgewählt sein muß; hier spielt die Erfahrung eine große Rolle.

Hänge. Die Warenhänge spielt in modernen Fabriken nur noch eine untergeordnete Rolle, da man bestrebt ist, die Entwicklung der Farben möglichst durch Dämpfen zu bewirken. Sie dient immerhin noch in älteren Werken zur Entwicklung von Anilinschwarz, dann zur Fixierung von Tonerde- und Eisenbeizen. Die Hängen bilden hohe Gebäude, in denen die Gewebe in langen Stoffalten herunterhängen und durch Rippenheizrohre die gewünschte Temperatur (30–35°) erhalten wird. Gleichzeitig wird durch Einlassen von Wasserdampf oder durch Verdampfen von

Wasser dafür gesorgt, daß die nötige Feuchtigkeit vorhanden ist, was mit Hilfe des Psychrometers von AUGUST ermittelt wird. Meist bleiben die Stücke 24 Stunden zur Entwicklung, wobei sie vor direktem Licht und vor Luftzug zu schützen sind. In gewissen Fällen werden die Hängen auch zu Trockenzwecken benutzt für Ware, die auf den Trockenmaschinen nicht getrocknet werden kann, wie Kreppartikel od. dgl. m.

Waschmaschinen. Mit Ausnahme weniger Waren, die sofort nach dem Dämpfen zur Fertigstellung gelangen (Futterstoffe z. B.), wird fast immer nach dem Dämpfen gewaschen, um die Verdickung und die überschüssige Farbe oder den Farblack zu entfernen, womit eine Läuterung der zurückbleibenden Färbung verbunden ist. Dasselbe gilt auch für diejenigen Artikel, die, wie die auf der Faser erzeugten Azofarben, ohne Dämpfen fertiggestellt werden.

Je nach Umständen passiert die Ware zunächst Chrombäder (Anilinschwarz, Blauholzschwarz, Gallocyanin u. s. w.), Kreidebäder (Beizenfarben), Antimonbäder

(basische Farben) oder Säuren (Naphtholazofarben) u. s. w.; diese Bäder werden in breiter Form auf den Foulard oder eine Breitpassiermaschine gegeben, dann kommt die Ware zur Waschmaschine.

Die Auswahl der Waschmaschine hängt viel von der zu behandelnden Ware ab sowie von den bedruckten Farben. Meistens werden wohl Continuewaschmaschinen gebraucht, in welchen die Ware im Strang, also in zusammengefalteten Lagen

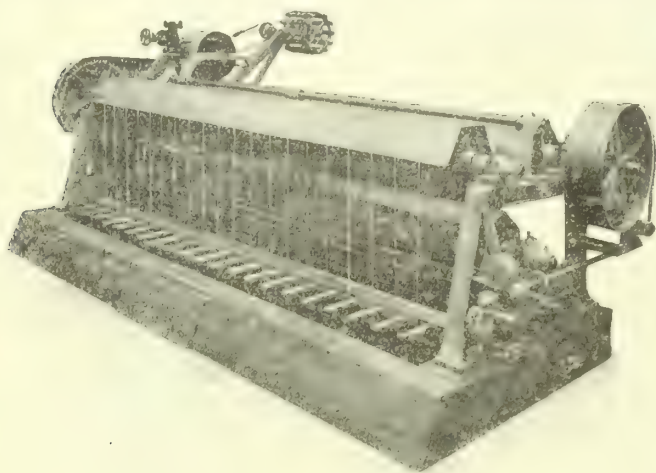


Abb. 17. Strangwaschmaschine.

(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A.-G., Zittau i. S.)

als endloses Band hindurchgeht, indem die Enden der zu waschenden Stücke miteinander verknüpft sind. An der einen Seite der Maschine wird der eingeführte Stoff durch eine Porzellanöse in einen Strang verwandelt und geht als endloses Band in Spiralen durch die Maschine hindurch, an der anderen Seite, durch Zugwalzen geführt, wieder heraus. Bei leichteren Mustern genügt einmalige Passage durch die Waschmaschine; bei schwereren Mustern muß wiederholt werden, oder man verbindet dann die beiden Enden eines Warenstranges zu einem geschlossenen Band, welches je nach Bedarf die gewünschte Zeit in der Waschmaschine verbleibt.

Die Waschmaschine selbst kann nach dem CLAPOT-System gebaut sein, wobei die Windungen der Ware durch schwere Holzwalzen gequetscht werden und die Ware in gespanntem oder losem Zustande durch die Maschine hindurchgeht, oder nach dem Haspelsystem, in welchem mehrkantige Haspel durch Anschläge an das Gewebeband das Waschen bewirken. Es gibt auch Waschmaschinen, welche CLAPOT- und Haspelsystem verbinden, und es sind natürlich eine große Anzahl verschiedener Modelle möglich, die hier nicht ausführlich besprochen werden können. .

Es muß aber nochmals betont werden, daß die Auswahl der Waschmaschine von der Warengattung, von den Farben, der Schwere des Musters u. s. w. abhängig

ist und daß auch hier nur weitgehende Erfahrung entscheiden kann. Leichte Gewebe können auf zu schweren Maschinen leiden, andererseits muß durch das Waschen der überschüssige Farblack entfernt werden, so daß die Ware beim Verlassen der Maschine dem Wasser beim Drücken und Kneten keine nennenswerte Farbe mehr abgibt. Verhältnismäßig selten werden Breitwaschmaschinen gebraucht, da ihre Wirkung gewöhnlich viel geringer ist; sie kommen für leichte Druck- und Ätzmuster u. s. w. in Frage.

Ist die Ware vollkommen rein gewaschen, so sind zur Läuterung der Farbe noch nachträgliche Operationen notwendig, von denen das Seifen die wichtigste ist.

Das Seifen kann je nach der Ware auf der Haspelkufe erfolgen oder auf einer CLAPOT-Kufe, in der die Stücke entweder einzeln laufen oder in endlosem Waren-

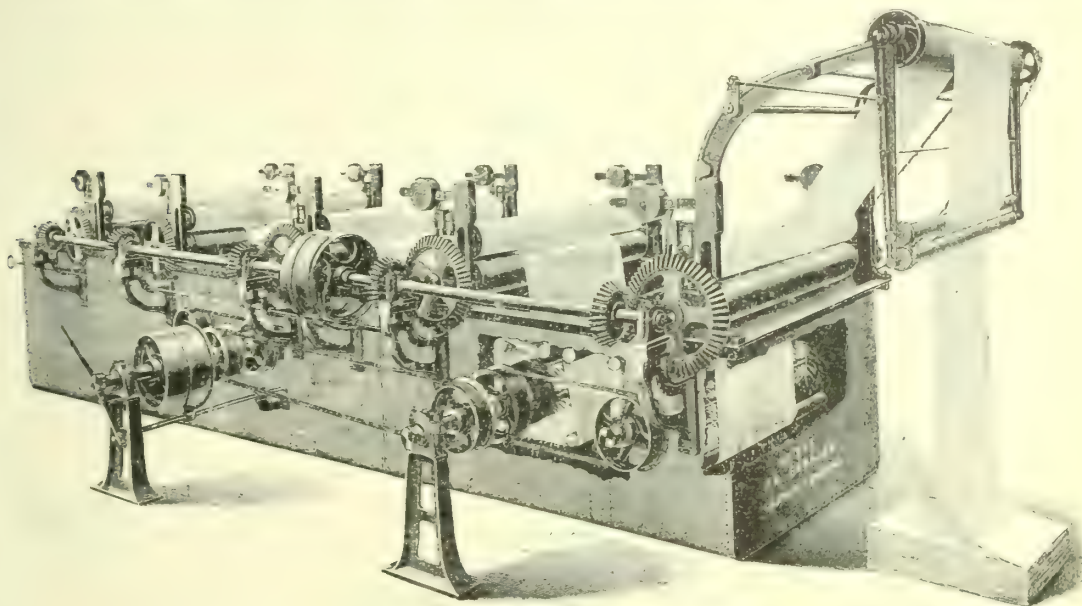


Abb. 18. Breit-Seif- und Waschmaschine mit 5 Kufen von FR. GEBAUER, Berlin.

strang zusammengenäht sind. Die größte Lieferung wird selbstredend erzeugt bei kontinuierlichem Seifen. Man benutzt hierzu eine Reihe von Seifenkufen nach dem CLAPOT-System, in denen die Ware fortlaufend als endloses Band durchgeht (Abb. 18). Die Temperatur der Seifenbäder wird zweckmäßig so gehalten, daß sie von Kufe zu Kufe ansteigt, bis zur gewünschten Temperatur, damit kein Einfärben des Weiß in den heißen, durch abfallenden Farblack gefärbten Seifenbädern erfolgt. Nach dem Austritt aus den Seifenbädern wird nochmals gespült in frischem Wasser, dann entwässert und getrocknet.

Schwere, bödige Ware muß nach dem Waschen gemalzt werden, um die Stärkeverdickung zu entfernen; dies geschieht entweder mit Malz oder zweckmäßig mit einem Malzextrakt (s. auch Diastatische Malzextrakte, Bd. III, 784; Diastafor der DIAMALTGESELLSCHAFT A.-G., München) bei etwa 50° auf der Haspelkufe. Nach ½ Stunde ist die Stärke vollkommen verzuckert und die Ware ganz weich geworden. Sie wird nun geseift, bis sie nichts mehr abgibt; bei schweren Böden (Anilinschwarz, Alizarinrot z. B.) ist oft mehrmaliges Seifen vonnöten, um die Ware vollkommen

zu reinigen; auch hier muß die Temperatur der Seifenbäder erst nach und nach gesteigert werden. Die Seifenmenge muß so bemessen sein, daß die Bäder kräftig schäumen; über die Temperatur der Bäder und die Zeit, während welcher geseift wird, lassen sich allgemeine Angaben nicht machen, da sie wesentlich von den Farben abhängen. Für Alizarinrot, Anilinschwarz und die meisten im Hemdenartikel üblichen Farben geht man bis etwa 60°, für Küpenfarben ist vielfach kochendes Seifen nötig, dagegen können vielfarbige Muster mit Tanninfarben nur bei mäßiger Temperatur behandelt werden. Das Seifen im Strang, wie es eben geschildert wurde, ist hauptsächlich für weißbödige Ware geeignet, so vor allem für Hemdenware, für welche es sich gut bewährt. Zur Fertigstellung von mehrfarbigen Mustern mit Dampffarben — sog. Robes — ist bei großer Lieferung eine Breitwasch- und Seifmaschine angezeigt, wie sie in großen Betrieben überall gebräuchlich ist, deren Größe und Einrichtung natürlich je nach der Verwendung und dem Erbauer ziemliche Abweichungen zeigen kann.

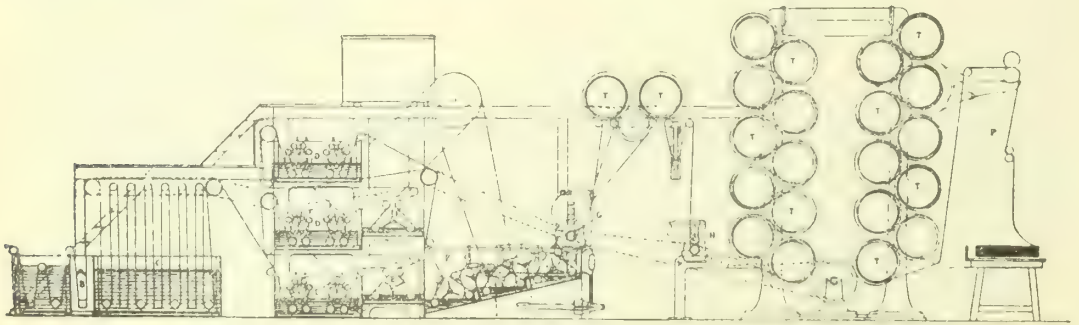


Abb. 19. Continueseiferei, System REMY.

(ELSÄSSISCHE MASCHINENBAU-GESELLSCHAFT, Mülhausen.)

A Kufe für Brechweinstein, Soda etc.; *B* Spülbottich mit Spritzrohr; *C* Erste Seifenkufe; *D* Patentierte Apparate zum selbsttätigen Hämmern des Gewebes; *E* Waschkufen; *F* Waschmaschine mit 3 Abteilungen und Spülvorrichtung; *G* Quetschvorrichtung; *H* Foulard; *T* Zylindertrockenmaschine; *P* Mechanischer Faltapparat.

Diese Continuewaschmaschine besteht aus einer Reihe von Rollenkufen, durch welche die Ware in breitem Zustande hindurchgeht. Zwischen je zwei Rollenkufen befindet sich entweder ein Quetschwalzenpaar oder ein Haspel, die von einer Längswelle mit Kegelrädern angetrieben werden und die Ware aus einer Kufe zur andern befördern.

Es sind je nach der Größe 3–7 Kufen vorhanden, die aus Holz oder Eisen sein können. Die erste Kufe enthält Wasser, bzw. kann sie die zur Fixierung der Farben nötigen Brechweinsteinbäder oder Kreidebäder aufnehmen; dann folgen 1 oder 2 Waschkufen mit Wasser und hierauf die Seifenkufen, in denen die Temperatur der Bäder nach und nach ansteigt; endlich kommt wieder eine Spülvorrichtung, um die Seife auszuwaschen, dann wird die Ware durch Quetschwalzen entwässert und durch ein Tafelwerk abgelegt.

Bei gewissen Konstruktionen enthalten die Kufen nur glatte Rollen zur Weiterleitung der Ware; in anderen Fällen sind vierkantige Haspel vorhanden (MORITZ JAHR), wodurch die Stoffbahn energischer gelautert wird; andere Maschinen besitzen Schläger, welche entgegengesetzt der Warenbahn rotieren (MATHER-PLATT) oder sind mit rotierenden Spritzvorrichtungen versehen, welche das Wasser unter Druck durch die Stoffbahn hindurchtreiben (FARMER, GELBAUER). Die Auswahl der Bauart der Maschine hängt wohl hauptsächlich von den örtlichen Verhältnissen ab, dann von der Ware, die behandelt werden soll. Am besten arbeiten diese Maschinen bei gleichmäßiger Warengattung. Bei allen wird übrigens das Gegenstromprinzip benutzt, indem die Ware dem reinen Wasser oder der reinen Seifenlösung entgegengeht.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß die Temperatur der Seifenbäder von den Farben abhängig ist; man wird aber im allgemeinen höhere Temperaturen verwenden, als beim Seifen im Strang, da die Ware nur verhältnismäßig kurze Zeit in den Bädern verbleibt. Das Seifen im Schaum allein soll ebenfalls in bestimmten Fällen empfehlenswert sein. Es gibt dann auch Ware, die nicht geseift zu werden braucht, sondern bloß gründlich gewaschen wird, wie die Möbel-

stoffe z. B.; andere Ware, die viel abladet, wird durch Einhängen in fließendes Wasser vorgewaschen oder auch ganz auf diese Weise fertiggestellt. Dieses Verfahren ist auch zweckmäßig zur Reoxydation von Leukoderivaten (Indigo auf Türkischrot), kann aber natürlich nur dann gebraucht werden, wenn ein Bach zur Verfügung steht.

Die im Strang oder breit geseifte Ware kommt nun zum Trocknen. Die breit geseifte und gespülte Ware wird durch ein Quetschwalzenpaar möglichst entwässert und kann dann direkt auf die Trockenzylindermaschine geleitet werden. Sehr oft ist übrigens die Trockenmaschine direkt mit der Waschmaschine verbunden. Die im Strang befindliche Ware muß dagegen zunächst ausgebreitet werden, was entweder von Hand oder mit entsprechenden mechanischen Vorrichtungen (Ausbreiter nach BIRCH) erfolgen kann. Verhältnismäßig seltener ist die Entwässerung mit der Schleudermaschine, die naturgemäß umständlicher ist, aber sehr gut entwässerte Ware liefert. Das Trocknen endlich erfolgt fast ausschließlich auf der Zylindertrocken-

maschine (Abb. 20), welche ebenfalls in zahlreichen Modellen ausgeführt wird, die sich durch Größe, Zahl, Anordnung, Umfang der Trockenzylinder unterscheiden. Meist bestehen die Trockenzylinder aus Kupfer mit einem Durchmesser von 45 cm und werden in der Breite von 1–3 m gebaut, so daß 1–3 Warengänge gleichzeitig getrocknet werden können. Die Zylinder

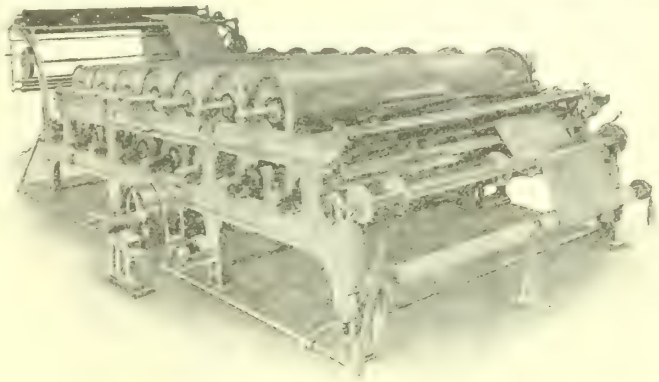


Abb. 20. Horizontale Zylindertrockenmaschine.

(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A.-G., Zittau i. S.)
laufen in hohlen Zapfen; auf der einen Seite derselben strömt der Dampf herein, auf der anderen Seite wird das Kondensationswasser abgeleitet. Jede Trommel besitzt dann ein Luftventil, Manometer, Reduzierventil, Kondenstöpfe u. s. w.

Ein Vorgelege gestattet, der Maschine verschiedene Geschwindigkeiten zu erteilen, da naturgemäß dicke Stoffe langsamer trocknen als dünne. Die Zylindertrockenmaschine ist außerordentlich leistungsfähig und wird daher soviel wie möglich gebraucht. Sie längt allerdings die Stücke, doch wird die Breite durch Ausrecken bei der Appretur wieder gewonnen.

Zum Trocknen werden dann noch gebraucht: der Spannrahmen, der allerdings wenig leistungsfähig ist und nur dann in Frage kommt, wenn die Ware nicht in die Länge ausgereckt werden darf, dann die Kalt- oder Warmhänge. Im allgemeinen vermeide man es, bunte Ware längere Zeit liegen zu lassen, da mitunter Abflecken der Farben eintreten kann; auch teilweises Antrocknen oder Anfrieren im Winter kann zu Übelständen Anlaß geben.

Chloren. Die Ware wird nun im trockenen Zustand meist revidiert, um sie auf Fehler und Defekte zu untersuchen, die sich mitunter ausbessern lassen; dann wird sie zur Appretur weitergeleitet. In vielen Fällen ist es allerdings nötig, das Weiß, welches durch die Operationen des Waschens und Seifens eingefärbt wurde, zu reinigen, was durch Behandlung mit verdünnter Chlorkalk- oder Chlorsodalösung

bei erhöhter Temperatur geschieht. Man unterscheidet Trockenchlor oder Dampfchlor. Bei ersterem geht die Ware breit durch ein Foulard, dessen Trog eine schwache Chlorlösung enthält, und läuft dann direkt auf die Zylindertrockenmaschine. Beim Dampfchlor dagegen geht die mit Chlorlösung imprägnierte Ware durch einen mit Dampf gefüllten Kasten, in dem sie kurze Zeit verbleibt.

Der Dampfchlorapparat kann, dies sei nebenbei bemerkt, auch dazu benutzt werden, um eine Ammoniakpassage zu geben, was für das längere Dämpfen der mit Anilinschwarz bedruckten Ware notwendig ist. Die Stärke des Chlorbades richtet sich nach der größeren oder geringeren Chlorenchtheit der Farben sowie nach dem Einfärben des Weiß, so daß sich allgemeine Angaben kaum machen lassen; man wird je nach Umständen Bäder von 0,2—1° Bé. gebrauchen. Unentbehrlich ist auch das Chloren für die Färbeartikel auf Metallbeizen oder Tanninbeizen, um das Weiß zu reinigen. Meist ist in diesen Fällen noch ein Seifen nach dem Chloren notwendig, um die Ätzung vollkommen weiß zu erhalten; ein Seifen ist dann auch nötig, wenn, wie beim Chloren des Pararots, die Stücke einen charakteristischen Geruch annehmen, der unbedingt entfernt werden muß.

Die in Farbe und in Weiß befriedigende Ware kommt jetzt zur Fertigstellung oder Appretur (s. Bd. I, 534). Nur sei bemerkt, daß Druckware meist gebläut wird, um ein bläuliches Weiß zu erhalten.

Färbemaschinen und Färberei. Verschiedene Artikel der Druckerei werden in Verbindung mit der Färberei ausgeführt, sei es, daß die Ware vor dem Drucken gefärbt wird, sei es, daß die Färboperationen erst nachher erfolgen. Eine jede bedeutende Druckfabrik wird daher stets über eine größere oder kleinere Färberei verfügen, welche die nötigen Färbemaschinen enthält. Von diesen seien hauptsächlich erwähnt: das Färbefoulard zum Färben in direkten Farben zwecks nachträglichen Ätzens oder zum Überfärben von vorgedruckter Ware. In Ermangelung eines solchen kann das Überflatschen in hellen Tönen auch auf der Druckmaschine mit einer geeigneten Flatschwalze und entsprechend dünner Farbe ausgeführt werden.

Zum Breitfärben ist der Jigger sehr geeignet, der für direkte Entwicklungsfarben, für Tanninfarben und gewisse Beizenfarben Verwendung findet. Ist in einer Farbe eine große Produktion notwendig, so empfiehlt sich die Aufstellung einer Breitfärbemaschine, auf der sowohl einfachere Färbungen (direktziehende Farben, Schwefelfarben) wie auch Beizenfärbungen (z. B. Alizarinrot) ausgeführt werden können. Eine Breitfärbemaschine dient auch zum Färben von Indigo auf der Küpe, da zum nachträglichen Ausätzen meist größere Mengen küpenblaugefärbter Stoffe notwendig sind. Das Färben auf dem Sternreifen ist nur in der Pappfabrikation üblich; es ist dies eine Spezialität der Blaudruckereien. Wichtig ist dann weiter die Färbemaschine für Naphtholazofarben, auf der sowohl Glatware zum nachträglichen Ätzen wie reservierte Ware ausgefärbt werden können. Meist erfolgt das Färben auf dem Foulard mit nachfolgendem Luftgang, währenddessen die Kupplung erfolgt; nur bei Buntreserven empfiehlt sich das Färben auf einer Rollenkufe ohne Ausquetschvorrichtung, um das Abflecken zu verhindern.

Eine wichtige Färbvorrichtung ist dann die Färbekufe (Abb. 21), in der das Färben im Strang erfolgt; jedes einzelne Stück bildet einen endlosen Schlauch und wird durch den sich bewegenden Haspel beständig bewegt. Die einzelnen Stücke sind durch eine Rechenvorrichtung voneinander getrennt. Die Färbekufe dient hauptsächlich zum Färben von Beizen (Metallbeizen, Tanninbeizen), sei es glatt, sei es nach erfolgtem Ausätzen. Sie kann allerdings in weniger vorteilhafter Weise auch zum Färben von direkten Azofarben, Schwefelfarben, ferner zum Diazotieren und Entwickeln gebraucht

werden. Die Haspelkuße ist auch zum Kleien nach dem Färben, dann zum Warmwässern, zum Spülen u. s. w. geeignet, kurz, sie findet vielseitige Verwendung.

Die gefärbte Ware wird nach dem Färben auf ähnlichen Maschinen gewaschen, wie die Druckware, sei es auf dem Clapot oder der Haspelwaschmaschine, dann wird sie durch Schleudern oder Auspressen entwässert und auf der Zylindertrockenmaschine getrocknet. Verschiedene Farben verändern sich in der Hitze, doch kehrt die Farbe beim Abkühlen meist unverändert wieder. Die ausgeätzte, bunte Ware kommt nach dem Trocknen direkt zur Appretur oder sie wird noch gechlort, geseift u. s. w., wie oben schon ausgeführt wurde. Die Glattware dagegen, die zum Drucken bestimmt ist (Ausätzen von weißen und bunten Farben, Überdruck von Schwarz) kommt dagegen in die Präparation und macht den Weg durch, den die weiße Ware vor dem Druck durchläuft; sie wird nach Bedarf geschoren, gebürstet, aufgerollt u. s. w. oder ev. präpariert (Glykoselösung für Indigodruck auf Alizarinrot).

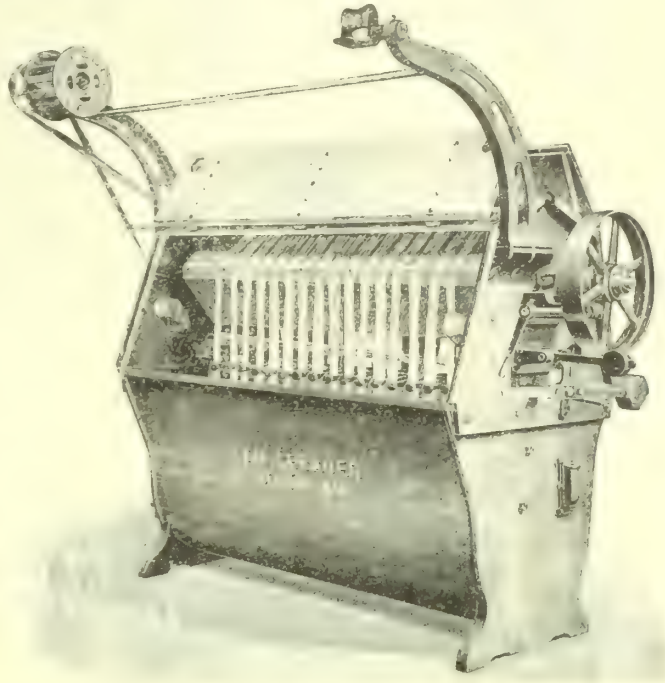


Abb. 21. Färbekufe von FR. GEBAUER, Berlin.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß an der Ware, um sie richtig zu leiten, entsprechende Zeichen angebracht werden müssen, aus denen die Färbearart, die Druckfarbe, die Behandlung u. s. w. zu erkennen sind. Außerdem trägt die gebleichte Ware noch das Zeichen des Bleichpostens, und mitunter sind noch verschiedene andere Kennzeichen vorhanden, die sich auf die Lieferungsfristen, Partienummern u. s. w. beziehen.

Chemische Hilfsmittel der Druckerei.

I. Verdickungsmittel.

Die Rolle der Verdickungsmittel wurde schon vorhin erwähnt; sie sollen der aufzudruckenden Farbe die nötige Zähigkeit erteilen, damit kein Auslaufen auf dem Stoffe stattfindet. Da mit wenigen Ausnahmen (Albumin, Casein z. B.) die Verdickung an der Befestigung selbst keinen Anteil nimmt, also nicht direkt als Klebstoff dient, sondern nach erfolgter Behandlung wieder ausgewaschen wird, ist sie nur als Hilfsstoff zu betrachten. Die Verdickungsmittel müssen daher verschiedenen Anforderungen entsprechen: Sie sollen in Wasser leicht löslich oder quellbar sein und hierbei eine Verdickung ergeben, die große Klebkraft bzw. Zähigkeit, Viscosität oder Steifigkeit besitzt oder, wie man fachmännisch sich ausdrückt, zülig ist. Der Preis muß selbstredend möglichst gering sein; dann soll die Verdickung einen neutralen chemischen Charakter aufweisen, damit sie mit den Ingredienzien der Farbe

keinerlei Reaktion eingeht. Das Auswaschen nach erfolgter Fixierung soll möglichst leicht erfolgen u. s. w. Es gibt natürlich keinen einzigen Klebstoff, der allen diesen Ansprüchen vollkommen gerecht wird, und so sind verschiedenartige Verdickungen im Gebrauch; je nach dem Zweck wird man der einen oder der andern den Vorzug geben. Als typisches Beispiel einer guten Verdickung sei dickes Gummiewasser erwähnt, welches die oben erwähnten Eigenschaften einer Verdickung in weitgehendem Maße besitzt, allerdings infolge seines hohen Preises nur in beschränktem Maße gebraucht wird.

Ihrem Ursprunge nach kann man die Verdickungsmittel einteilen in vegetabilische, animalische und mineralische Verdickungsmittel; die ersten sind bei weitem die wichtigsten.

a) Vegetabilische Verdickungsmittel. Vor allem sind hier zunächst die Stärkearten von Wichtigkeit und insbesondere die Weizenstärke. Gebraucht wird auch die Maisstärke, während sich die billige Kartoffelstärke (Fécule) sowie Reisstärke für Verdickungszwecke nicht bewährt haben, dagegen in der Appretur als solche oder in Form verschiedener Präparate große Verwendung finden. Man gebrauche nur allerbeste Qualitäten, da der aus minderwertigen Sorten hergestellte Kleister nach einiger Zeit kurz und klumpig wird, so daß keine homogenen Druckfarben entstehen. Denselben Übelstand zeigt übrigens auch die Kartoffelstärke; geringere Sorten enthalten dann auch mitunter Reste von Kleie, Sand und sonstigen Unreinigkeiten, die zu zahlreichen Übelständen Anlaß geben können.

Zur Herstellung eines guten Stärkekleisters muß die Stärke zuerst mit kaltem oder lauem Wasser angerührt werden, wobei sie vollständig zu feinem Pulver zerfällt; erst jetzt wird durch Erhöhung der Temperatur die Verkleisterung durchgeführt, wobei die Stärkekörner aufquellen und eine homogene steife Masse, den Kleister, ergeben. Nach Verkochung wird dann unter stetem Rühren abgekühlt. Durch längeres Kochen wird der Kleister dünner, insbesondere bei Gegenwart von Essigsäure. Mineralsäuren dürfen überhaupt nicht zugegen sein, weil sonst Verflüssigung durch Verzuckerung eintritt; man gibt solche zweckmäßig erst nach dem Erkalten zu. Alkalische Farben können mit Stärke allein nicht verdickt werden. Für eine normale Verdickung werden 150–200 g Stärke pro l gebraucht, außerdem werden oft wechselnde Mengen Essigsäure – bis 300 g pro kg – für gewisse Zwecke zugegeben. Reine Stärkeverdickung eignet sich für feine Muster, die scharf stehen sollen, aber nicht für schwere Muster.

Durch Rösten der Stärkearten erhält man die als hell- oder dunkelgebrannte Stärken, Stärkegummi, Dextrin, Leiogomme, British Gum u. s. w. bekannten Produkte, die sich von den Stärken durch ihre Wasserlöslichkeit auszeichnen (siehe Dextrin, Bd. III, 749). Die als hell- und dunkelgebrannte Stärken erhaltenen Produkte sind meistens aus Weizenstärke, Leiogomme aus Kartoffelstärke, British Gum aus Maisstärke hergestellt. Die wenig gebrannten Stärken, hellgebrannte Stärken, helle Dextrine enthalten teilweise noch unveränderte Stärke und verdicken erheblich mehr als die dunklen Marken, die sehr flüssige Verdickungen ergeben. Ferner sind die Lösungen dieser Produkte ziemlich dunkel, so daß sie für helle Farben nicht gebraucht werden können, und die Gegenwart der reduzierend wirkenden Produkte (Maltose?) bewirkt, daß die Drucke wesentlich heller ausfallen als mit Stärke. Dagegen liefern sie mehr gummiartige, geschmeidigere Verdickungen als die Stärkekleister und werden vielfach in Verbindung mit diesen gebraucht, um den etwas kurzen Stärkeverdickungen die nötige Zähigkeit zu erteilen. Ohne Zusatz wird man 750–1250 g dieser gebrannten Stärken pro l gebrauchen, während in Verbindung mit Stärke etwa 150 g Stärke und 50 g British Gum pro l anzuwenden sind. Die British Gum-Verdickung eignet sich auch zur Verdickung alkalischer Farben, entweder allein oder in Verbindung mit Maisstärke.

Eine sehr wichtige Verdickung ist der Tragantgummi, bekanntlich das Exsudat verschiedener Astragalusarten. Der Gummitragant kommt in den Handel in

Form hornartiger, charakteristischer Gebilde, die von wechselnder Farbe, rein weiß bis mehr oder weniger bräunlich, sind. Die rein weißen sind für Verdickungszwecke meist zu teuer; es kann auch schwach gefärbte Ware Verwendung finden, die zweckmäßig vor Ankauf auf die Verdickungsfähigkeit zu prüfen ist und gleichmäßig blättrig sein soll. Tragantgummi ist in Wasser unlöslich, quillt aber bei längerem Kochen zu einem dicken Schleim auf, Tragantschleim genannt, der für die Druckerei ganz unentbehrlich ist. Die verdickende Kraft ist ganz erheblich, so daß durchschnittlich nur 70 g pro l (60–120 g) benötigt werden, um eine mittlere Verdickung zu erhalten. Die Verkochung kann entweder im offenen Kessel erfolgen — sie dauert dann etwa 6–8 Stunden — oder zweckmäßiger im Druckkessel bei etwa 1–2 *Atm.*, wo die Zeitdauer auf 1–2 Stunden abgekürzt werden kann.

Der große Vorteil des Tragants ist, daß er den Stoffen keinerlei Härte erteilt; er wird daher vielfach als Zusatz zu Klotz- und Flatschfarben gebraucht. Als Verdickungsmittel wird er allein selten verwendet, sondern viel in Verbindung mit Stärke als Stärke-Tragantverdickung für saure Farben, insbesondere schwere Böden; dann auch mit gebrannter Stärke, wobei man eine sehr geschmeidige, gummiartige Verdickung erzielt.

Wichtig sind dann weiter die Gummiarten (s. d.), die man zweckmäßig in lösliche und unlösliche einteilen kann. Doch ist die Trennung keine scharfe, da gewisse Arten, wie z. B. die Ghattigummi, eine Mittelstellung einnehmen. Zu den löslichen Gummiarten gehören vor allem die Senegalgummi, arabischen Gummi, Kordofangummi u. s. w., die in einer Konzentration von 500–1250 g prachttvolle, zügige Verdickungen ergeben, die hauptsächlich zum Drucken reiner, heller Töne zu empfehlen sind. Der hohe Preis ist allerdings ihrer allgemeinen Verwendung hinderlich, und sie sind vielfach und mit Erfolg durch die indischen Gummiarten ersetzt worden. Diese sind Ausschwitzungen des Mangobaumes (*Mangifera indica*) und in kaltem Wasser unlöslich; sie werden erst bei andauerndem, 10–12stündigem Kochen gelöst. Säurezusatz (am besten Essigsäure) erleichtert die Aufschließung. Vorteilhafter werden sie jedoch, wie die Tragantgummi, durch 2–3stündiges Kochen unter Druck aufgelöst und ergeben in einer Stärke von 250–400 g vorzügliche Verdickungen. Man läßt die erhaltene Gummilösung stehen, damit die Unreinigkeiten sich abscheiden können. Diese löslich gemachten Gummi eignen sich auch zum Verdicken von alkalischen Farben, weniger für Beizenfarben (insbesondere Chromfarben), da sie durch Metallbeizen leicht koaguliert werden. Die durch Aufschließung erhaltene Lösung wird durch Eindampfen in feste Form gebracht und das erhaltene Produkt unter dem Namen Industriegummi, Plattengummi, Gomme Labiche u. s. w. in den Handel gebracht. In dieser Form ist es direkt wasserlöslich.

Wie schon erwähnt, sind die Gummiverdickungen vor den Stärke- und Tragantverdickungen dadurch ausgezeichnet, daß sie das ideale Verdickungsmittel in bezug auf Zügigkeit bilden; doch ergeben sie z. B. infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften stets hellere Töne als die eben genannten Verdickungen.

Von anderen vegetabilischen Verdickungsmitteln seien noch erwähnt: Weizenmehl, dann seltener Leinsamen, Flohsamen, Carraghen-Moos; als Ersatz von Tragant das billige Lichen. Doch wäre zu erwähnen, daß diese Verdickung basische Farbstoffe ausfällt, daher hauptsächlich für Beizendruck (z. B. Vigoureuxdruck) in Betracht kommt.

b) Animalische Verdickungsmittel. Vor allem wäre zu erwähnen Albumin, welches weniger als Verdickungsmittel denn als Klebemittel für anorganische Farbstoffe, Farblacke u. s. w. in Betracht kommt. Man verwendet entweder das teure,

farblose Eialbumin für helle Farben oder, so weit als möglich, das billigere, braune Blotalbumin für dunkle Töne, insbesondere für den Schwarzdruck (Anilinschwarzlack). Albumin löst man zu ca. 500–1000 g im l auf; es wird wohl nie für sich allein gebraucht, sondern stets in Verbindung mit Tragant.

Bestimmten Zwecken dient Casein, welches in Wasser unlöslich ist, aber in alkalischen Mitteln, Borax, Ammoniak u. s. w. gelöst werden kann. Weniger Verwendung finden auch Leim, Gelatine, Kleber und ähnliche Präparate.

c) Mineralische Verdickungsmittel. Als solche wären zu erwähnen: Tone, insbesondere Pfeifenerde (Terre de Sommières), China-Clay, Kaolin und ähnliche Silicate, die aber nur ausnahmsweise für sich allein gebraucht werden können, da sie in Wasser unlöslich sind, daher keine Zügigkeit besitzen. Sie dienen hauptsächlich in Verbindung mit den vegetabilischen Verdickungsmitteln, um z. B. bei Ätzfarben schärfere Drucke zu erhalten. So kann man 100–200 g Kaolin pro l Stärketragantverdickung zur Versteifung derselben einführen, in anderen Fällen es auch zur Erhöhung der Reservewirkung einer Reserve gebrauchen. Bei den mineralischen Verdickungsmitteln ist hauptsächlich auf die Abwesenheit von Sand u. s. w. zu achten, da sonst schwere Übelstände beim Druck entstehen können.

Außer den genannten wichtigsten Verdickungsmitteln können für spezielle Zwecke noch weiter gebraucht werden: Harze, Lacke bzw. Firnisse, bakelitartige Produkte (s. Bakelit, Bd. II, 129), Celluloseesterlösungen (s. Bd. I, 114) u. dgl., wie beim Aufdruck von Metallpulver, bei Harzreserven u. s. w.

Was die Wahl des Verdickungsmittels anbelangt, so hängt sie nicht nur vom Muster, sondern auch vom Farbstoff und von den zu bedruckenden Stoffarten ab; die richtige Wahl des Verdickungsmittels ist ein wichtiger Faktor zur Erzielung guter gleichmäßiger Drucke.

Man verwendet entweder eine einzige Verdickung oder trachtet, durch passende Mischung verschiedener Verdickungsmittel die für einen bestimmten Zweck nötigen Eigenschaften der Druckfarbe zu erzielen. So wird der für viele Zwecke zu kurze Stärkekleister durch Zusatz von gebrannter Stärke zügiger; aus ähnlichen oder anderen Gründen sind dann die in der Praxis üblichen Verdickungen entstanden. Außerdem erhalten die Verdickungen für bestimmte Zwecke entsprechende Zusätze, vielfach Essigsäure, die bei Beizenfarben eine vorzeitige Lackbildung verhindern soll; dann bilden auch Öle, die sich in den Verdickungen emulgieren, wichtige Zusätze, da sie die Verdickung besonders geschmeidig machen. Ein Zusatz von Terpentin ist bei stark schäumenden Farben (z. B. Albumin) üblich; zum Verhindern der Schimmelbildung bzw. Fäulnis müssen mitunter auch antiseptische Substanzen (z. B. Formaldehyd, Ameisensäure, Chloralhydrat) zugegeben werden.

Die Zusammensetzung der wichtigsten Verdickungsmittel möge aus folgender Zusammenstellung ershen werden, wobei bemerkt sei, daß die Mengenverhältnisse innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken können.

Verdickungen.

Tragantschleim 75:1000.

7½ kg Tragantgummi
100 l Wasser

24 Stunden aufquellen lassen, dann 6–8 Stunden
im offenen Kessel oder 1 2 Stunden bei
1–1½ Atm. kochen.

Neutrale Stärke-Tragantverdickung.

6 kg Weizenstärke
36 l Wasser
12 kg Kaolin
16 „ Tragantschleim 150:1000
¾ Stunden kochen.

Gebrannte Stärke-Stärke-Tragantver-
dickung.

10 *kg* Weizenstärke
 5 " gebrannte Stärke
 50 *l* Wasser
 15 *kg* Tragantschleim 75 : 1000
 2½ " Essigsäure
 2½ " Glycerin
 10 *l* Olivenöl
 ¾ Stunden kochen.

Gummiverdickung 400 : 1000.

100 *kg* Indischer Gummi
 250 *l* Wasser
 2¼ Stunden bei 2 *Atm.* kochen.

Neutrale Stärkeverdickung.

16 *kg* Weizenstärke
 100 *l* Wasser
 ¾ Stunden kochen.

Saure Stärkeverdickung.

20 *kg* Weizenstärke
 55 *l* Wasser
 25 " Essigsäure 6° *Bé.*
 ¾ Stunden kochen.

Dextrinverdickung.

40 *kg* Dextrin
 40 *l* Wasser
 60 *kg* Tragantschleim 75 : 1000
 ½ Stunde kochen.

Ei(Blut)albuminverdickung.

10 *kg* Eialbumin (Blutalbumin)
 10 *l* Wasser
 kalt stehen lassen bis zur Auflösung.

Gummiwasser 1 : 1.

10 *kg* Senegalgummi
 10 *l* Wasser
 24 Stunden einweichen, dann kochend lösen.

Saure Stärke-Tragantverdickung.

25 *kg* Weizenstärke
 30 " Tragantschleim
 75 *l* Wasser
 15 *kg* Essigsäure 6° *Bé.*
 5 " Olivenöl
 ¾ Stunden kochen.

Gebrannte Stärke-Stärkeverdickung.

20 *kg* Weizenstärke
 20 " gebrannte Stärke
 120 *l* Wasser
 1½ " Olivenöl
 1½ " Terpentin
 ¾ Stunden kochen.

Alkalische Verdickung.

10 *kg* British Gum
 10 *l* Wasser
 10 " Tragantschleim 75 : 1000
 10 *kg* Natriumhydroxyd in Schuppen
 warm lösen, dann kalt rühren.

Gebrannte Stärke-Tragantverdickung.

100 *kg* Tragantschleim 75 : 1000
 10 " gebrannte Stärke
 ½ *l* Olivenöl
 ½ " Terpentin
 ½ Stunde kochen.

Mehlverdickung.

12 *kg* Mehl
 40 *l* Wasser
 20 " Tragantschleim 75 : 1000
 10 " Essigsäure 6° *Bé.*
 ¾ Stunden kochen.

II. Hilfsstoffe zur Herstellung der Farben bzw. Färbungen.

In der Druckerei bedient man sich wie in der Färberei einer Reihe von Produkten, welche entweder einheitliche, wohl definierte chemische Verbindungen sind oder für die speziellen Zwecke der Druckerei hergestellt werden. Die ersteren bedürfen keiner eingehenderen Besprechung, da sie, wie die Säuren, Alkalien, Neutralsalze u. s. w., in jedem chemischen Handbuche beschrieben sind. Die anderen müssen dagegen hier kurz erläutert werden.

Die folgende Aufstellung, die allerdings keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, gibt ein Verzeichnis der wichtigeren in der Kattundruckerei gebräuchlichen, chemisch definierten anorganischen Verbindungen.

Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumphosphat, Natriumarseniat, Natriumsilicat, Natriumacetat, Natriumbichromat, Natriumchlorat, Natriumsuperoxyd, Natriumbromat, Natriumferrocyanür, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumsulfid, Natriumhydrosulfat, Natriumthiosulfat, Natriumchlorid, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Natriumbisulfat, Natriumsulfat; Ammoniak, Chlorammonium, Rhodan-ammonium, Ammoniumpersulfat; Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Kaliumchlorat, Kaliumsulfat, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat; Bariumchlorid, Bariumchlorat, Bariumrhodanat; Kalk, Kreide, Calciumacetat, Chlorkalk; Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, Magnesiumacetat; Bleinitrat, Bleiacetat, Bleichromate; Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferacetat; Manganchlorür, Mangansulfat, Mangansuperoxyd; Cadmiumnitrat, Aluminiumsulfat, Kalialaun, Chromalaun, Ferrosulfat, Zinksulfat, Zinkoxyd, Zinkacetat, Nickelsulfat, Nickelacetat, Zinnchlorür, Zinnchlorid; Brechweinstein, Antimonkaliumoxalat, Doppelantimonfluorid; Ammoniumvanadat; Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure.

Wichtig als Hilfsstoffe sind namentlich organische Säuren: Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure. Die jetzt leicht zugängliche Glykolsäure scheint noch keine größere Bedeutung erlangt zu haben.

Die Essigsäure wird entweder in der Stärke von 6° Bé. (= 30%) oder 7° Bé. (= 40%) gebraucht; sie soll frei von Mineralsäuren und Eisen sowie möglichst wasserhell sein. Eisessig dient wenig, dagegen der Essigester des Glycerins unter dem Namen Acetin (s. d. Bd. I, 101) als Lösungsmittel für basische Farbstoffe.

Die billigere Ameisensäure kann mitunter an Stelle der Essigsäure Verwendung finden. Die Handelssäure ist meist 85%ig, 1:4 verdünnt ergibt sie eine 17%ige Säure, die in der Stärke der Essigsäure von 6° Bé. (= 30%) nahezu entspricht.

Die Milchsäure kommt vielfach als 50%ige Säure in den Handel; sie hat verschiedene Verwendungen gefunden, z. B. als Lösungsmittel für Diphenylschwartzbase, für Anilinschwartzklotz u. s. w. Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure werden nur rein, krystallisiert gebraucht; bei ihrer Verwendung ist zu beachten, daß sie die Baumwollfaser bei höherer Temperatur erheblich angreifen. Der Äthylester der Weinsäure hat als Äthylweinsäure (s. Bd. II, 12) nur geringe Verwendung gefunden.

Wichtig sind dann weiter die Metallbeizen, welche zur Fixation der Beizenfarben dienen und zum Teil Handelsartikel bilden, vielfach aber vom Drucker selbst hergestellt werden.

1. Tonerdebeizen. Große Wichtigkeit besitzen die Tonerdebeizen für Alizarinrot und Alizarinrosa. Als Ausgangsmaterial dient jetzt meistens Tonerdesulfat, seltener auch Alaun. Hauptbedingung ist aber, daß die Materialien möglichst eisenfrei seien, da die Reinheit der erzielten Töne wesentlich davon abhängig ist.

Durch partielles Neutralisieren der schwefelsauren Tonerde stellt man basisches Sulfat dar, welches besonders für Glattrot dient. Für Druckzwecke benutzt man lieber Tonerdeacetat; dieses wird entweder durch Auflösen von Tonerdehydrat in Essigsäure oder durch Umsetzung von Alaun mit Bleizucker erhalten. In letzterem Falle hat man es in der Hand, durch Benutzung entsprechender Mengen von Bleiacetat entweder die gesamte Schwefelsäure auszufällen, also reines Tonerdeacetat herzustellen, oder sie nur teilweise zu fällen, wobei essigschwefelsaure Tonerde entsteht. Für diesen Zweck wird hauptsächlich die Umsetzungsmethode gebraucht, da sie für reine essigsäure Tonerde zu teuer wäre. Dafür dient das schon erwähnte Auflösen von Tonerdehydrat in Essigsäure. Das Tonerdehydrat (s. Bd. I, 305), öfters Gelée d'alumine benannt, kann käuflich von Spezialfabriken bezogen werden. Durch Auflösen in Salpetersäure erzeugt man weiter salpetersaure Tonerde, welche im Rotdruck dient.

Von weiteren Tonerdebeizen seien erwähnt: Rhodantonerde (s. Aluminiumrhodanid, Bd. I, 321), ebenfalls für Dampfrot; dann chloresäure Tonerde (s. Bd. III, 450), welche infolge ihrer Ätzkraft für Oxydationsätzen dient. Seltener werden gebraucht salpeteressigsäure Tonerde, Aluminiumchlorid (eher als saures Salz in der Anilinschwärzerzeugung) u. a. m.

Als alkalische Beize sei erwähnt: Natriumaluminat (s. Bd. I, 307), das durch Auflösen von Tonerdehydrat in Natronlauge hergestellt werden kann oder direkt aus Alaun bzw. Aluminiumsulfat mit Natronlauge erhältlich ist.

Vorschriften für Tonerdebeizen.

Tonerdehydrat (Gelée d'alumine).

15 kg Aluminiumsulfat
100 l warmes Wasser
300 „ kaltes Wasser
5 kg SOI VAY-Soda
50 l Wasser

Ausbeute 25 kg Teig.

Aluminatbeize.

10 l Tonerdehydrat
3 1/2 „ Natronlauge 36° Bé.

Aluminiumchlorat 22° Bé.

6 kg Aluminiumsulfat
6 l Wasser
8,600 kg Bariumchlorat
10 l Wasser

Ausbeute 14 l.

Aluminiumacetat 15° Bé.

100 kg Tonerdehydrat
55 l Essigsäure 6° (30%)

Ausbeute 145 l Aluminiumacetat.

Aluminiumnitrat 20° Bé.

48 kg Tonerdehydrat
12 l Salpetersäure 38° Bé.
24 „ Wasser.

Aluminiumsulfacetat (Rotbeize).

56,250 kg Alaun
56,250 „ holzessigsäures Blei
2,800 „ Krustallsoda
75 l Wasser.

Aluminiumrhodanid 15° Bé.

7 1/2 kg Tonerdesulfat
12 l Wasser
12 kg krystallinisches Bariumrhodanid
12 l Wasser.

2. Chrombeizen. Hier sind Chromacetat und Chromsulfat als wichtigste Beizen des Kattendrucks zu erwähnen. Als Ausgangsmaterial für die Chrombeizen dient entweder Chromalaun oder Kaliumbichromat. Aus ersterem stellt man durch Fällern

mit Soda Chromhydroxyd (s. Chromverbindungen, Bd. III, 547) her, welches auch käuflich ist und durch Lösen in Essigsäure das für Dampffarben wichtige Chromacetat (s. Essigsäure Salze) liefert. Man kann es, allerdings weniger vorteilhaft, durch Umsetzung von Chromalaun mit Bleizucker herstellen. Vielfach wird es auch in den Druckfabriken durch Reduktion von Bichromat in essigsaurer Lösung mittels Glykose, Stärke u. s. w. erhalten. Im letzteren Falle enthält es von der Herstellung her Natrium- oder Kaliumacetat; auch dürfte ein Teil des Chromoxyds an andere organische Säuren gebunden sein, die durch Oxydation der Kohlenhydrate entstehen. Die im Druck erhaltenen Resultate können daher von der verwendeten Beize abhängig sein. Chromacetatlösung (20° Bé.) ist auch käuflich zu beziehen; man findet ferner im Handel festes Chromacetat, welches in kaltem Wasser gelöst und auf die nötige Stärke eingestellt wird.

Durch Behandeln von Chromhydroxyd in Teig mit schwefliger Säure erhält man Chrombisulfatlösung (20–24° Bé.), welche hauptsächlich für Klotz- und Färbeartikel in Betracht kommt. Chromacetat und Chrombisulfat sind die beiden wichtigsten Beizen des Kattendruckers.

Außerdem werden noch gebraucht: die alkalische Chrombeize, hergestellt durch Auflösen von Chromhydroxyd in Natronlauge; Chromsulfoacetat; Chromformiat, Chromacetonitrat, Chromsulfoeyanat, Chromchlorat und verschiedene Chromchromate, deren Bedeutung geringer ist. Ihre Herstellung erfolgt nach ähnlichen Methoden wie diejenige der Tonerdebeizen, also vielfach durch Doppelumsetzung.

An die Chrombeizen kann man die hauptsächlich als Oxydationsmittel dienenden Chromate und Bichromate anschließen. Vor allem wichtig ist das Natriumbichromat, welches das schwerer lösliche Kaliumsalz vielfach ersetzt hat. Bariumchromat und besonders verschiedene Bleichromate dienen vielfach als Farbstoffe und für Oxydationszwecke.

Vorschriften für Chrombeizen.

Chromhydroxyd in Teig.

54 kg Chromalaun
200 l Wasser
18 kg SOLVAY-Soda
100 l Wasser

Ausbeute 100 kg.

Chromacetat 21° Bé.

100 kg Chromhydroxyd in Teig
35 l Essigsäure 40%
ergeben 80 kg Chromacetat zu 20°
bzw. 25 „ trockenes Chromacetat.

Chromnitroacetat 32° Bé.

15 kg Kaliumbichromat
22 l Wasser
17 kg Salpetersäure 36° Bé.
3,6 kg Glycerin
4 l Essigsäure 7° Bé.

Ausbeute 42 l.

Chromchromat 40° Bé.

15 kg Kaliumbichromat
25 l Wasser
5 kg Schwefelsäure
1,2 „ Dextrin

Ausbeute 70 kg.

Chromacetat 20° Bé. durch Reduktion.

48 kg Natriumbichromat
100 l Wasser
72 kg Essigsäure 40%
27 „ Glykose
kochen, bis Reduktion beendet.

Ausbeute 270 kg.

Alkalische Chrombeize.

20 kg Chromalaun
100 l Wasser
50 „ Natronlauge 38° Bé.

3. Eisenbeizen. Am wichtigsten ist holzessigsäures Eisen, welches fast immer aus dem Handel bezogen wird (14° Bé.) und früher in der Blauholzfärberei ausge dehnte Verwendung gefunden hat. Der Gebrauch ist durch Einführung des Anilinschwarz stark zurückgegangen. Hergestellt werden ferner Eisenacetat aus Ferrosulfat und Bleizucker sowie Eisennitrat aus Eisen und Salpetersäure für Anilinoxydations-schwarz. Eisenrhodanid aus Ferrosulfat und Rhodanbarium dient zur Fixierung von Echtdampfgrün (Bisulfatverbindung des Nitroso- β -naphthols).

Zu den Eisenverbindungen kann man auch die Ferrocyanalkalien rechnen, insbesondere Kaliumferrocyanid (s. Cyanverbindungen, Bd. III, 613), welches für Dampfschwarz und in Oxydationsätzen benutzt wird. Verhältnismäßig wenig dient das rote Blutlaugensalz als teures Oxydationsmittel.

4. **Andere Metallbeizen.** Tonerde-, Chrom- und Eisenbeizen sind die wichtigsten Metallbeizen im Kattundruck, und im Vergleiche mit ihnen spielen die übrigen Metallbeizen nur eine untergeordnete Rolle. Antimonbeizen gebraucht man zum Fixieren von Tanninfarben; sie sollen im Anschluß an diese Beize Erwärmung finden. Von Kalksalzen dient Calciumacetat als Zusatz zu Alizarindampffarben, holzessigsaurer Kalk mitunter an Stelle von Bleizucker zur Herstellung von Beizen. Magnesiumacetat wird als Reserve unter Anilinschwarz benutzt; für farbige Reserven dient dagegen das Zinkacetat, welches reservierend wirkt, gleichzeitig aber die basischen Farben fixiert. Zu diesem Zweck wie zur Herstellung von Damasteffekten dient das Zinkweiß (Zinkoxyd). Auch zum Fixieren von Alizarinblau S wird mitunter Zinkacetat verwendet: doch gebraucht man für diesen Zweck vielfach auch Nickelacetat.

Die Kupferverbindungen dienen in Form von Kupfernitrat und Kupferacetat als Zusatz zur Reserve unter Indigo. Kupfersalze sind weiter Sauerstoffüberträger für die Anilinschwarzerzeugung; im Kattundruck hat sich hauptsächlich das unlösliche Schwefelkupfer eingeführt, selten das weiße Kupferrhodanid.

Der Verwendung der Bleiverbindungen wurde schon oben gedacht; meist benutzt man Bleiacetat oder Bleinitrat zur Herstellung von Beizen, dann aber auch zur Erzeugung von Chromgelb, Chromorange u. s. w. entweder allein oder als Illumination auf Indigo, Türkischrot, in Verbindung mit Anilinschwarz u. s. w.

Die Zinnverbindungen spielen eine nicht unwichtige Rolle in der Kattundruckerei. Zinnoxidhydrat, aus Zinntetrachlorid durch Fällen mit Soda hergestellt, dient als Zusatz zu Alizarinrot-druckfarben, bzw. wird es, in Oxalsäure gelöst, als Zinnoxalat gebraucht. Von den Stannoverbindungen dienen vor allem Zinnsalz als Ätzmittel; aus ihm stellt man durch Fällen mit Natriumcarbonat Zinnoxidul dar, welches als solches oder in Essigsäure gelöst als Zinnacetat ebenfalls für Ätzzwecke gebraucht wird. Zinnoxidulnatron findet zum Ätzen von Alizarinrot beschränkte Verwendung.

Geringere Bedeutung besitzen dann die Mangansalze für Manganbister, die Vanadiumsalze, Wolframate und Cerverbindungen, deren Verwendung an passender Stelle zu erwähnen sein wird.

5. **Oxydationsmittel.** Wichtige Hilfsmittel sind im Kattundruck die sauerstoffabgebenden Substanzen, von denen bereits die Bichromate, insbesondere Kalium- und Natriumbichromat, sowie die Ferro- und Ferricyansalze erwähnt wurden. Wichtig ist dann vor allem das leicht lösliche Natriumchlorat, das vielfach das schwerer lösliche Kaliumchlorat in Druckfarben ersetzt hat und als Oxydationsmittel in Anilinschwarzdruckfarben und in der Chloratätze dient. Natriumbromürbromat findet als Ätzsatz II (*M. L. B.*) nur beschränkte Verwendung. Natriumsuperoxyd wird, wie auch Wasserstoffsuperoxyd, in der Drucktechnik direkt nur selten verwendet; Natriumhypochlorit sowie Chlorkalk dienen zum Reinigen des Weiß beim Naß- oder Trockenchloren.

Das Ammoniumpersulfat sowie das analoge Kaliumpersulfat können bei der Erzeugung von Dianisidinblau auf Pararot gebraucht werden. Das schon mehrfach erwähnte Bariumchlorat wird hauptsächlich zu Umsetzungen gebraucht, um die Chlorate anderer Metalle, Aluminium, Chrom u. s. w. herzustellen. Endlich dienen auch Mangansuperoxyd sowie Kalium- bzw. Calciumpermanganat als Oxydationsmittel.

6. **Reduktionsmittel.** Die Reduktionsmittel verlangen ebenfalls eine Besprechung. Zinnsalz, Zinnoxidulhydrat sowie essigsäures Zinnoxidul wurden bereits bei den Zinnbeizen erwähnt. Das Kaliumsulfid kommt in konz. Lösung (45° Bé.) in den Handel und wird als Ätze auf gewisse Tanninfarben sowie als Reserve unter Pararot verwendet. Die Sulfite und Bisulfite dienten früher allein oder in Verbindung mit Zinkstaub als Reduktionsätze. Diese Verwendungsart ist aber fast überall durch die Einführung der beständigen Hydrosulfite verdrängt worden. Das Natriumhydrosulfid, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (*BASF*), kommt wasserfrei in den Handel, ferner in Verbindung mit Formaldehyd als Hyraldit NF (*Cassella*), Hydrosulfid NF (*M. L. B.*) mit einem Gehalt von ca. 44% $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$. Das konz. Präparat mit ca. 88% Natriumformaldehydsulfoxylat wird als Hydrosulfid NF konz. (*M. L. B.*), Hyraldit NF konz. (*Cassella*), Rongalit C (*BASF*) u. s. w. geführt. Spezialmarken wie Hydrosulfid NFW, Hyraldit NFW u. s. w. enthalten Zinkweiß bzw. Lithopon; Rongalit C.L. ist Rongalit C mit Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid und dient zum Indigoätzen. Geringere Bedeutung für die Kattundrucker besitzen Hydrosulfid Z (Zinkhydrosulfid), Hydrosulfid AZ, dann die als Decrolin, Hyraldit Z u. s. w. bekannten Produkte.

7. Organische Beizen. Zum Befestigen der basischen Farben dient Tannin, welches entweder in fester Form als Pulvertannin oder in flüssiger Form gebraucht wird. Letzteres Präparat ist meistens 50 % ig. Die Auswahl des Tannins erfordert große Erfahrung, da nicht alle Tanninsorten für den Kattundruck geeignet sind und das Produkt ziemlich kostspielig ist. Dazu kommt, daß ziemlich erhebliche Mengen Tannin benötigt werden, etwa das 2–4fache des zu fixierenden Farbstoffs. Die Fixierung der basischen Farben auf dem Gewebe erfordert außer der Bildung des unlöslichen Tanninlacks eine nachherige Passage durch ein Antimonsalz, um einen Tripellack zu erzeugen. Lange Zeit ist hierfür ausschließlich der Brechweinstein gebraucht worden (mit 43 % Sb_2O_3), welcher jetzt immer noch Anhänger besitzt. Als Ersatz für ihn haben sich entweder Antimonoxalat (25 % Sb_2O_3) oder Antimondoppelsalze: Antimonfluorid-Ammoniumsulfat (mit 47 % Sb_2O_3), neuerdings hauptsächlich das Antimonin eingeführt. Dieses ist saurer milchsaurer Antimonoxydkalk mit etwa 15 % Sb_2O_3 , welcher aber trotz seines geringeren Antimongehalts dieselben Dienste leistet wie Brechweinstein, da die Bäder besser ausgenutzt werden. Die Erklärung für diese Tatsache ist darin zu suchen, daß die Milchsäure bedeutend schwächer ist als die Weinsäure, welche durch Anreicherung im Bade die Lackbildung zurückhält und daher zeitweise abgestumpft werden muß. Noch erheblich größer ist dieser Übelstand bei den stark sauren Brechweinsteinersatzmitteln, welche Flußsäure bzw. Oxalsäure enthalten und für empfindliche Farben schädlich werden können.

Zu den organischen Beizen kann man in gewisser Beziehung auch das β -Naphthol rechnen, welches zur Erzeugung der wichtigen Naphtholazofarben dient. Man verwendet es fast ausschließlich in alkalischer Lösung als Naphtholat. Wichtig ist zur Erzeugung reiner Töne die Abwesenheit von α -Naphthol. Dieses dient mitunter zum Abdunkeln von β -Naphtholfärbungen. β -Naphthol R ist mit etwa 10 % SCHÄFFER-Säure (Nuanciersalz) versetztes β -Naphthol. Für Dianisidinblau dient β -Oxynaphthoesäure, *Schmelzp.* 216°. (Naphthol D) sowie das Anilid dieser Säure, das Naphthol AS (*Griesheim*).

Große Wichtigkeit besitzen weiter die Ölbeizen. Die Türkischrotöle (s. auch Textilöle) dienen, wie der Name angibt, in der Türkischrotfärberei, weiter zum Ölen der Gewebe vor dem Dampfdruck. Sie werden erhalten durch Einwirkung von etwa 25–30 % konz. Schwefelsäure auf Ricinusöl bei niedriger Temperatur; das erhaltene Produkt ist dann alkalilöslich. Statt Ricinusöl können auch Olein sowie Cocosfett Verwendung finden; die mit letzterem Produkt erhaltenen Ölbeizen gilben beim Dämpfprozeß die Ware weniger als die Derivate der Ricinusölsäure.

Durch alkalische Verseifung des Ricinusöls und nachheriges Ansäuern stellt man die Ricinusölsäure dar, welche in Form ihrer Alkalisalze als Paraseife PN, Paranaphtholin, Spezialöl u. s. w. in der p-Nitranilinroterzeugung eine wichtige Rolle spielt. Statt des oben erwähnten Öls der Gewebe vor dem Drucken kann man die Ölbeize auch direkt in die Druckfarbe hineingeben; für diesen Zweck hat sich vor allem das Lizarol (*M. L. B.*) bewährt, ein Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Ricinusölsäure; Konkurrenzprodukte, die auch Ricinuspräparate sind, kommen unter den Namen Purpurol, Rhodenol, Ölöl, Rotöl u. s. w. in den Handel.

Ölbeizen.

Sulforicinusölsäure.

10 kg Ricinusöl

3 „ Schwefelsäure 60° Bc.

10 Stunden einrühren, über Nacht stehen lassen, mit 40° warmem Wasser, dann 3mal mit 5% iger Kochsalzlösung waschen.

Ölbeize für Druck.

3 l Sulforicinusölsäure

500 cem Natronlauge 38° Bé.

60 l Wasser.

Ricinusölsäure.

90 kg Ricinusöl
 150 l Wasser
 75 kg Natronlauge 38° Bé.
 kochen, bis das Öl verseift ist, dann
 37½ kg Schwefelsäure 66° Bé. zufügen
 Ausbeute 90 kg.

Paraseife.

90 kg Ricinusölsäure
 90 l Wasser
 27 kg Natronlauge 38° Bé.
 Ausbeute 210 kg.

Oleinseife.

100 kg Olein
 100 l Wasser
 47½ kg Natronlauge 38° Bé.
 1–1½ Stunden bei 1 Atm. kochen.

8. Farbstoffe. Die in der Druckerei verwendeten Farbstoffe sind im allgemeinen dieselben, welche in der Färberei Verwendung finden. Es werden daher künstliche oder Teerfarbstoffe, Naturfarbstoffe und Mineralfarben gebraucht. Immerhin bedingt die eigentümliche Ausführungsart der Druckerei einige Unterschiede, die hier kurz erwähnt werden müssen. Im allgemeinen wird es für die Druckerei notwendig sein, leicht lösliche Farbstoffe zu benutzen, da bei schwer löslichen eine Krystallisation in der Druckfarbe erfolgt, was einerseits zu Schwierigkeiten im Druck, andererseits zu ungleichmäßigen Färbungen Anlaß geben kann. Es gibt also eine Reihe von Farbstoffen, die zwar in der Färberei dienen können, für die Druckerei aber weniger geeignet sind. Bei unlöslichen Farbstoffen ist eine möglichst feine Verteilung unerlässlich; dies ist unbedingt nötig bei den verschiedenen Alizarinfarbstoffen: Alizarinrot, -gelb, -braun, -granat u. s. w., die als Teigware in den Handel kommen und für Druckzwecke in den Farbenfabriken besonders hergerichtet werden (vielfach als D-Marken bezeichnet). Ein gleichmäßiges Alizarinrosa kann nur mit entsprechendem, fein verteiltem Alizarin erzeugt werden.

Vielleicht ist es in dieser Hinsicht nicht uninteressant hervorzuheben, daß die natürlichen Farbstoffe in Form ihrer Extrakte, in denen die Farbstoffe sich öfters noch als Glykoside befinden, besser egalisieren als die künstlichen Ersatzprodukte. Es dürfte dies vielleicht auch einer der Gründe sein, daß sich das Kreuzbeerenextrakt im Kattundruck noch immer erhält.

Eine sehr feine Verteilung der Farbstoffe ist ferner auch bei Mineralfarben erwünscht, die wasserunlöslich sind und vielfach im Teigzustande in den Handel kommen. Bei Pulverfarben ist ein sorgfältiges Anteigen mit Wasser und etwaiges Mahlen auf dem Kollergang oder der Kugelmühle ratsam.

Bei Schwefelfarben ist es nötig, die Farbstoffe von dem überschüssigen Schwefelnatrium zu befreien, weil sonst eine Schwärzung und ein Angriff der kupfernen Druckwalzen erfolgt. Auch hier wie in anderen Farbstoffklassen werden die zum Drucken speziell hergestellten bzw. zugerichteten Farbstoffe mit der D-Marke versehen.

Farbstoffe, die beim Waschen ausbluten, also das vorhandene Weiß anfärben, sind für Druckzwecke aus leicht ersichtlichen Gründen wenig geeignet; es ist dies der Grund, weshalb die direktziehenden Farben im direkten Druck wenig Verwendung finden.

Bei den eben erwähnten Beispielen handelt es sich um Farbstoffe, die in Druckfarben Verwendung finden. Wenn die Farbstoffe dagegen für die Zwecke der Färberei in Verbindung mit der Druckerei gebraucht werden sollen, so sind dann wieder andere Bedingungen zu erfüllen. Beim Färben von geätzter Ware auf Beizengrund wird man den Farbstoffen den Vorzug geben, welche die weißen Stellen möglichst unangefärbt lassen, damit die Reinigungsoperationen nicht zu umständlich werden und ein möglichst reines Weiß erhalten wird. Handelt es sich

dagegen um das Ausätzen einer bereits glatt gefärbten Ware, so darf man selbstverständlich nur ätzbare Farbstoffe verwenden. Unter denjenigen, die infolge ihrer chemischen Konstitution in Betracht kommen, muß dann noch eine engere Wahl getroffen werden, damit auch hier ein ganz sauberer Atzeffekt entsteht, was nur durch die praktische Probe ermittelt werden kann. Es gilt dann das Gesagte nicht nur für einheitliche Töne, sondern selbstredend auch für Mischöne, wobei man an die Farbstoffe der Mischung entsprechende Anforderungen stellen muß.

Man ersieht daraus, daß die Kenntnis der Eigenschaften der Farbstoffe und ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, Reduktionsmittel u. s. w. für den Drucker unbedingt nötig ist. Es ergibt sich auch daraus, daß die Anzahl der in der Druckerei brauchbaren Farben gegenüber den in der Färberei angewendeten erheblich beschränkt ist.

Die Herstellung der Farben für Druckzwecke erfolgt in einem besonderen Raum der Fabrik, welcher allgemein als Farbküche bezeichnet wird und von dessen Leitung der Erfolg in der Druckerei in weitgehendem Maße abhängig ist.

Der mechanische Teil der Farbküche ist verhältnismäßig einfach. Meist erfolgt die Herstellung der Farben in kupfernen Kochkesseln, die einen Doppelmantel aus Gußeisen haben, mit dem sie durch flanschenartige Winkelringe und Schrauben dicht verbunden sind. Der Mantel dient zum Erhitzen und zum Abkühlen. Zu diesem Zweck trägt er hohle Zapfen, um die er kippbar angeordnet ist und durch die nach Belieben entweder Dampf oder kaltes Wasser in den hohlen Raum zwischen Mantel und Kupferkessel zugelassen werden kann. Der Ausfluß des Dampfes bzw. des Wassers erfolgt am untersten Teile des Mantels; außerdem ist ein Dampf- und Wasserhahn und bei größeren Kesseln ein Sicherheitsventil, ev. auch ein Manometer vorhanden bzw. sind diese auf der Hauptleitung angebracht.

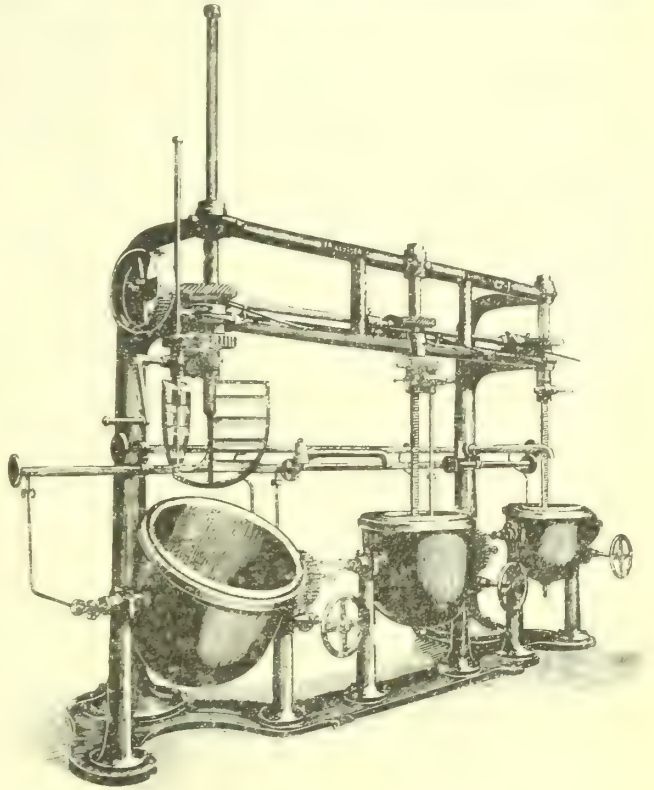


Abb. 22. Farbkochkesselbatterie von FR. GEBAUER, Berlin.

Die Kessel fassen je nach dem Zweck 1–2 l bis 500 l und mehr; die kleineren Kessel werden mittels Handhebels gekippt; bei den großen erfolgt das Umkippen durch Schneckenrad, Schnecke und Handrad.

Wichtig ist außerdem eine gute Rührvorrichtung, die bei großen Kesseln mechanisch betätigt wird. Die eine Rührvorrichtung besteht aus einem einzigen Rührer, der zentrisch angeordnet ist und entweder gabelförmige Form aufweist oder aus einer durchlöchernten Platte besteht, die den Kesselquerschnitt nahezu ausfüllt. Eine sehr intensive Rührung wird mittels des Planetenrührers erzielt. Dieser besteht aus 2 Rührern, die sich einerseits um ihre eigene Achse, andererseits aber auch um die gemeinsame Mittelachse bewegen.

Außer den eben beschriebenen Kochkesseln findet man dann in der Farbküche meist noch Druckkessel von etwa 400 l Inhalt mit Rührwerk, die zum Verkochen von Tragant, Gummi u. s. w. dienen. Außerdem gehören zum Bestand eine Reihe

von Holzkübeln und Holzständen in verschiedenen Größen, ferner Tongefäße von 1–25 l Inhalt sowie geeignete HolZRührer und sog. Holzschindeln. Vervollständigt wird dann die mechanische Einrichtung durch die Siebvorrichtungen, von denen weiter unten noch die Rede sein wird.

Die Herstellung der Verdickungen wurde schon vorhin besprochen. Meistens werden die üblichen Verdickungen: Stärke-Tragant, Gummiwasser u. s. w. in größeren Mengen vorrätig gehalten, so daß sie direkt zum Ansatz der Farben gebraucht werden können. Aus der Verdickung kann man dann die gewünschten Farben durch passende Zusätze entweder kalt oder durch Zusammenkochen herstellen. In anderen Fällen ist es dagegen üblich, die Farbe aus ihren Bestandteilen, Stärke, Farbstoffen und Beizen direkt zu kochen; es hängt dies wesentlich von der Art der Farbe ab, und es lassen sich daher allgemein gültige Angaben nicht machen.

Wie auch die Zusammensetzung der Farbe sei, als Regel gelte, daß die in der Druckfarbe gelösten Körper ohne Einwirkung aufeinander seien; es soll die chemische Umsetzung erst auf dem Stoffe beginnen, wenn durch das Trocknen die Konzentration erhöht wird, bzw. später durch die erhöhte Temperatur beim Dämpfen. Es läßt sich dieses Ziel zwar nicht immer erreichen, so daß mitunter die Umsetzung bereits in der Druckfarbe erfolgt; solche Farben sind dann nicht haltbar, bzw. sie gehen in ihrer Wirkung beim Stehen zurück. Sowohl aus ökonomischen Gründen wie aus Gründen der Sicherheit und der Regelmäßigkeit des Betriebes wird man solche Farben möglichst vermeiden.

Eine weitere wichtige Bedingung, die erfüllt werden soll, ist, daß die in der Farbe enthaltenen Bestandteile vollkommen gelöst seien, wenigstens sich in der feinsten Verteilung befinden. Von der allergrößten Wichtigkeit ist dieses Erfordernis bei der Verwendung der Walzendruckmaschine, da ev. grobkristallinische Körper u. s. w. zu schweren Beschädigungen der Rakel oder der Druckwalze führen können, welche zu schadhafter Ware Veranlassung geben. Unlösliche Farbstoffe müssen daher in Teigform Verwendung finden; unlösliche Zusätze, Zinkstaub, Pfeifenton u. dgl. m., müssen ebenfalls eine möglichst feine Verteilung aufweisen. Bei den löslichen Salzen vermeide man es, die Löslichkeitsgrenze zu überschreiten, oder wende z. B. an Stelle der schwerer löslichen Kaliumsalze die leichter löslichen Natriumsalze an, Natriumchlorat z. B. statt Kaliumchlorat u. s. w. In dieser Hinsicht wäre zu bemerken, daß man bezüglich der Löslichkeit die Verdickung als mit Wasser gleichwertig erachten kann; die flüssige Verdickung zeigt also dasselbe Lösungsvermögen wie das gleiche Volumen Wasser; und das vorhandene Kolloid beeinträchtigt in keiner Weise die Auflösung der kristallisierten Salze. Es kann aber der Fall eintreten, daß durch Doppelumsetzungen in der Farbe schwerer lösliche Salze entstehen. Dies ist z. B. der Fall bei der Chloratätze, wenn Kaliumchlorat und Weinsäure zugegen sind; es bildet sich dann schwer lösliches Bitartrat, welches auskristallisiert. Zur Abhilfe dieses Übelstandes verwende man entweder Natriumchlorat an Stelle des Kaliumsalzes oder Citronensäure an Stelle von Weinsäure.

Auch bei gut gelösten Farben kann der Angriff der Stahlrakel durch die Bestandteile der Farbe selbst erfolgen; dies ist z. B. der Fall bei der Chloratätze, weiter bei sauren Farben, insbesondere auch durch bisulfithaltige Farben. Lösliche Kupfersalze dürfen ebenfalls nicht Verwendung finden; daher wird unlösliches Schwefelkupfer im Anilinschwarzdruck benutzt. Es wird dann ohne weiteres einleuchten, daß man im allgemeinen nur gleichartige Farben vermischen kann; eine Vermischung von sauren mit basischen Farben in einer Druckfarbe wird daher in den meisten Fällen, da Fällung eintritt, nicht möglich sein.

Was die Zusammensetzung der Farben selbst anbelangt, so wird sie in den späteren Kapiteln ausführlich erörtert werden. Hier sei nur so viel zum Verständnis bemerkt, daß die Druckfarbe nicht nur den zur örtlichen Färbung nötigen Farbstoff, sondern auch die zur Fixierung nötigen Beizen enthalten muß. Wollen wir z. B. einen Beizenfarbstoff aufdrucken, so wird die Druckfarbe außer der notwendigen Verdickung den Farbstoff, die Beize sowie Essigsäure enthalten, welche die vorzeitige Verbindung des Farbstoffs mit der Beize in der Farbe selbst verhindern soll. Die nötigen Mengen der verschiedenen Bestandteile sind durch Versuche ermittelt worden, und ihre Angabe erfolgt zweckmäßig pro *kg* Druckfarbe, so daß das entsprechende Druckrezept mit 20% Farbstoff in vereinfachter Form lauten würde:

Farbstoff in Teig	200 g
Essigsäure 6° Bé.	50 "
Flüssige Verdickung	675 "
Beize	75 "
	<hr/>
	1000 g

Die Farbstoffmenge richtet sich selbstredend nach der Tiefe der Färbung, die man zu erreichen wünscht, und dementsprechend ist die Beizenmenge abzuändern, so daß das richtige Verhältnis zwischen Beize und Farbstoff vorhanden ist. Im allgemeinen läßt sich dieses wohl nur durch Versuche feststellen, indem man durch systematisches Ausprobieren das günstigste Verhältnis ermittelt. In obiger Druckfarbe verhindert, wie bemerkt, die Essigsäure eine vorzeitige Lackbildung in der Farbe, da der bereits in der Farbe vorhandene Farblack sich auf der Faser nicht befestigt, sondern beim Abwaschen abfällt. Aus demselben Grunde wird im allgemeinen beim Herstellen einer solchen Beizenfarbe zweckmäßig der Zusatz der Beize nur zur völlig erkalteten Farbe zu machen sein; nur in seltenen Fällen dürfte es empfehlenswert sein, die Beize in die noch heiße Farbe einzurühren. Nur der Lack, der auf der Faser selbst erzeugt wurde, haftet an ihr und ist waschecht. Der Vorgang gestaltet sich nun so, daß bei dem auf das Drucken folgenden Trocknen die Essigsäure entweicht, wodurch bereits Farbstoff und Beize in Wechselwirkung treten. Die vollständige Entwicklung des Farblackes erfolgt aber erst bei erhöhter Temperatur, beim Dämpfen. Hierbei findet ein dem Färbeprozess analoger Vorgang statt, bei dem der Farbstoff mit der Beize eine innige Verbindung eingeht und sich der unlösliche, waschechte Farblack bildet. Je nach der Natur des Farbstoffs wird man Tonerde-, Chrom- oder Eisenbeize gebrauchen; es wird dann der Farbton geändert, aber der geschilderte Vorgang bleibt genau der gleiche.

Handelt es sich dagegen um einen basischen Farbstoff, so wird die Fixierung mittels Tannins zu erfolgen haben, und eine Druckfarbe wird sich dann z. B. nach folgendem Schema zusammensetzen:

Farbstoff in Pulver	25 g
Essigsäure 6° Bé.	100 "
Wasser	100 "
Flüssige Verdickung	675 "
Tannin	50 "
Wasser	50 "
	<hr/>
	1000 g

Auch diese Formel soll bloß zur Zurechtfindung dienen, da sich sowohl die Farbstoffmenge wie insbesondere das Verhältnis zwischen Farbstoff und Tannin, je nach der Tiefe des Tones, in gewissen Grenzen ändern kann.

Was speziell die Herstellung einer solchen Tanninfarbe anbelangt, so wird sie in der Weise erfolgen, daß der Farbstoff zunächst mit der angegebenen Essigsäure-

und Wassermenge durch Erhitzen in Lösung gebracht wird; es wird darauf die Verdickung angerührt und dann nach erfolgtem Abkühlen das in Wasser gelöste Tannin unter kräftigem Umrühren zugesetzt. Es erfolgt also auch hier die Herstellung der Druckfarbe in ähnlicher Weise wie bei den Druckfarben mit Metallbeizen. Ob man nun bei Herstellung der Farben von fertig gekochter Verdickung ausgeht, was in den vorliegenden Beispielen angenommen wurde, oder ob man die Verdickung gleich mitkocht, d. h. von der trockenen Verdickung ausgeht, wird wieder von verschiedenen Umständen abhängig sein. Letzteres Verfahren bedingt nur einmaliges Kochen, während sonst ev. 2maliges Kochen nötig sein kann. Bei großen Farbpartien kann vielfach das erstere Verfahren empfehlenswert sein; doch ist zu bemerken, daß Verdickungen, wie Tragant, Gummiwasser u. s. w., nur in bereits hergerichteten Zustand gebraucht werden können, während bei Stärke und Stärkepräparaten die Herstellung der Farbe und das Verdicken in einer Operation bewerkstelligt werden können.

Man hat es weiter in der Hand, mit der einen Farbe durch passende Abschwächung hellere Töne zu erzeugen, indem man sie mit einer bekannten Menge Verdickung versetzt. Diese Operation nennt man Verstechen oder Coupieren. Versetzt man die oben angegebene Beizen-druckfarbe mit demselben Gewicht Verdickung, so ist sie im Verhältnis 1:1 verstoichen; sie enthält dann pro *kg* nur noch 100 *g* Farbstoff. Mit der 3fachen Gewichtsmenge Verdickung (also 1:3) sinkt der Farbstoffgehalt auf 25 *g*, mit der 9fachen auf 10 *g* u. s. w., und die erhaltenen Farben ergeben dann entsprechend abgeschwächte Töne. Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß das Coupieren mit reiner Verdickung allein nicht immer statthaft ist. Im vorliegenden Falle muß die Verdickung ebenfalls essigsäurehaltig sein, da sonst durch das Coupieren eine Verminderung der Essigsäuremenge, also vorzeitige Lackbildung stattfindet. Bei Tanninfarben muß dann die Verdickung zum Abstechen außer der Essigsäure erfahrungsgemäß noch eine gewisse Tanninmenge enthalten u. s. f.

Die Konzentration der Farben richtet sich dann auch wesentlich nach der Druckvorrichtung. Es sei hier deshalb bemerkt, daß beim Handdruck mit einer bestimmten Farbe bedeutend tiefere Töne erhalten werden als im Rouleaudruck. Die Konzentration der Handdruckfarben muß daher wesentlich erhöht werden, wenn sie das gleiche Resultat im Rouleaudruck ergeben sollen, während umgekehrt Rouleaudruckfarben nur entsprechend abgeschwächt auf Handdruck übertragen werden können.

Eine wichtige Frage für den praktischen Koloristen ist dann weiter die richtige Auswahl der Verdickung, da ein gleichmäßiger Druck nicht nur von der richtigen Zubereitung der Farbe, sondern auch in weitgehendem Maße von der Verdickung abhängig ist. Um die Auswahl in passender Weise zu treffen, bedarf es einer längeren Erfahrung. Die Natur der Verdickung ist abhängig von der Art des Farbstoffs, von der tieferen oder leichteren Gravüre, von der zu bedruckenden Stoffart, ob diese dick oder dünn ist, ob Köper- oder Leinwandbindung vorliegt, ob der Stoff geraucht oder ungeraucht ist u. s. w. Weiter ist zu berücksichtigen, ob die Farbe bloß einseitig aufgetragen werden soll oder ob gar auch die Rückseite anzufärben ist, wie dies bei zweiseitig gerauchten Artikeln verlangt wird. Endlich wird man sich auch darnach zu richten haben, ob der Stoff nach der Entwicklung der Farbe gewaschen wird oder ob er direkt zur Appretur gelangt. Es ist natürlich hier nicht möglich, für diese verschiedenen Fälle ausführliche Angaben zu machen; als Regel befolge man, daß für tiefe Gravüren dünne, zügige Farben zu gebrauchen sind, während für leichtere Gravüren sich dickere Druckfarben z. B. aus Stärke als geeigneter erwiesen haben. Die Auswahl der Verdickung richtet sich übrigens auch nach der zu erzielenden Farbe. Für dunkle Töne wird man Stärke, Stärke-Tragant allein oder in Mischung mit gebrannten Stärken benutzen, während für helle Töne, Rosa, Hellblau u. s. w. eher Gummiverdickungen bzw. Dextrine in Betracht kommen. Je reiner die Töne sein sollen, umso hellere Verdickungen müssen auch gewählt werden, da dunkle Verbindungen (z. B. gebrannte Stärken) die Reinheit beeinträchtigen können.

Weiter ist zu berücksichtigen, ob die zu druckenden Farben stark sauer, neutral oder alkalisch sind, da auch hier die Verdickungsmittel sich sehr verschieden ver-

halten. Verschiedene Angaben hierüber wurden schon oben bei den Verdickungsmitteln gemacht; es mögen noch folgende ergänzenden Erfahrungen mitgeteilt werden.

Für basische Farben in dunklen Tönen dient vielfach saure Stärkeverdickung; für helle Töne nimmt man dagegen zweckmäßig Gummiwasser. Für mittlere Töne und Bodenfarben, die mit saurer Stärke nicht genügend egalisieren, verwendet man saure Stärke-Tragantverdickung für Eisfarben. Ölhaltige, saure Stärke-Tragantverdickungen dienen für Alizarindampfrot und für Chromfarben, wofür auch in gewissen Fällen Stärke-British Gum-Verdickungen geeignet sind. Für Ätzzwecke wird vielfach Gummiwasser gebraucht, dann wohl auch Weizenstärke in Mischung mit Gummiwasser und Kaolin. Ferner darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Faserart von weitgehendem Einfluß ist, da im Wolldruck wieder andere Verdickungen gebräuchlich sind wie im eigentlichen Kattundruck. In den später mitzuteilenden Rezepten wird übrigens die Wahl der Verdickung noch öfters zu erwähnen sein.

Wie aus diesen allgemeinen Angaben erhellt, sind bei der Zusammensetzung einer Druckfarbe eine Reihe von Momenten maßgebend, die zur Erzielung eines befriedigenden Resultats wohl zu beachten sind. Welche Übelstände eine unrichtig zusammengesetzte Farbe veranlassen kann, wurde schon mehrfach hervorgehoben: Zerkratzen der Rakel oder der Druckwalze u. s. w., unegale Färbung bei Böden, Angriff der Ware bei Ätzfarben u. s. w. Es sei dann noch des lästigen Einhockens der Farbe gedacht, das besonders bei unlöslichen Farben eintritt und darin besteht, daß sich diese in die Gravüre einsetzen und gewissermaßen festkitten, wodurch die Farbabgabe wesentlich vermindert werden kann. Man hilft diesem Übelstande ab durch Verwendung von Farbbürsten, dann auch durch sorgfältige Zerkleinerung der unlöslichen Teile auf Kollergängen u. s. w.

Nachdem die Farben unter Berücksichtigung der oben entwickelten Punkte hergestellt worden sind, müssen sie noch druckfertig gemacht werden, indem noch vorhandene Klumpen oder sonstige Unreinigkeiten entfernt werden. Dies geschieht durch die Operation des Siebens, die entweder von Hand oder auf geeigneten Maschinen erfolgt. Die Druckfarbe wird entsprechend ihrer Dicke durch Metall- oder Seidensiebe von größerer oder geringerer Maschenweite mittels eines Pinsels hindurchgetrieben. Sie kann bei sehr flüssigen Farben (Gummifarben) auch durch Hindurchquetschen durch einen Kalikobeutel erfolgen, der in einem Gestell hängt und mittels zweier Stäbe oder Zylinder ausgepreßt wird.

Bei großen Lieferungen benutzt man zweckmäßig eine Siebmaschine, von der es verschiedene Konstruktionen gibt. Öfters gebraucht wird die MATTERSche Farbensiebmaschine, die aber nur für größere Farbpartien, Verdickungen u. s. w. vorteilhaft ist. In dieser Maschine oder in ähnlich gebauten Apparaten wird die Farbe mittels eines Pinsels, der von der Maschine betätigt wird, durch ein Metallsieb hindurchgetrieben, welches eine dem Pinsel entgegengesetzte Bewegungsrichtung aufweist. Die Arbeitsweise entspricht also wesentlich derjenigen, die beim Handsieben üblich ist.

Auf einem wesentlich verschiedenen Prinzip beruhen die Vakuumsiebapparate, in denen die Farbe mittels Vakuums durch eine Siebvorrichtung durchgesaugt wird; so sei z. B. die Vorrichtung von KÖRTING erwähnt. Doch muß bemerkt werden, daß diese Siebart bedeutend weniger eingeführt ist als die vorher erwähnte, und fast überall ist das Sieben von Hand noch immer das wichtigste, weil für die zahlreichen, im Kattundruck gebräuchlichen Farben keine einfachere praktische Lösung zu finden ist.

Für die Herstellung und Herrichtung dieser Druckfarben, die in der Farbküche erzeugt werden, sind natürlich besonders geschulte und zuverlässige Arbeiter notwendig; es wird dann das Sieben von billigeren Hilfskräften besorgt.

Die Farben müssen zur Vermeidung von Irrtümern genau bezeichnet werden; die Farbbehälter tragen dann nicht nur die Bezeichnung der Farbe, aus der für den Kundigen die Zusammensetzung zu ersehen ist, sondern auch die Konzentration bzw. die Coupierung. Mit der genauen Bezeichnung versehen, gelangen sie dann zum Rouleau, wo übrigens meist durch einen Druckversuch im kleinen mit nachfolgendem Dämpfen zunächst ein Kontrolldruck vorgenommen wird. Durch Vergleich mit der Vorlage kann dann ermittelt werden, ob die Farbe richtig zusammengesetzt ist; andernfalls muß eine entsprechende Abänderung erfolgen.

Baumwolldruckerei.

Die Baumwolldruckerei ist nicht nur in ihrer Bedeutung, sondern auch dem Umfange nach der wichtigste Zweig der Zeugdruckerei, welche die verschiedenartigsten Ausführungsmöglichkeiten aufweist und daher vom chemischen Standpunkt aus hervorragend entwickelt ist. Entsprechend ihrer großen Entwicklung soll sie hier an erster Stelle in ausführlicher Weise besprochen werden.

Allgemeines über Baumwolldruckerei. Zur Erzielung reiner Drucke ist eine vollkommene Reinigung der Gewebe vor dem Bedrucken unbedingt geboten. Diese erfolgt in chemischer Hinsicht durch die Operationen der Bleiche, in mechanischer Hinsicht durch das Sengen und das Scheren, die bezwecken, eine vollkommen glatte Oberfläche zu schaffen.

Die Bleicherei selbst ist bereits an anderer Stelle besprochen worden. Es sei daher hier nur soviel bemerkt, daß zu Druckzwecken in der Regel nur die weitestgehende Bleiche genügen kann, welche nicht nur ein gutes Weiß liefert, sondern vor allem sämtliche Inkrusten, ob natürliche oder künstliche, sowie die Verunreinigungen vollkommen entfernt. Doch darf trotz der gründlichen Bleiche die Faser in keiner Weise chemisch verändert werden, und vor allem ist die Bildung von veränderten Cellulosen: Hydro- und Oxycellulosen zu vermeiden, da bei Gegenwart solcher unvermeidliche Fabrikationsfehler auftreten, sei es, daß die veränderten Stellen sich ungleich anfärben, also wolkige, unegale Töne liefern, sei es, daß sie beim Dämpfen gelb werden oder andere unerwünschte Veränderungen eintreten. Um diesen Zweck zu erreichen, können verschiedene Bleichsysteme gebraucht werden. In neueren Einrichtungen dürfte im allgemeinen die Kalkbleiche verlassen sein, und es wird vielfach nach dem vereinfachten Ätznatronverfahren in den Apparaten nach MATHER-PLATT, GEBAUER, THIES-HERZIG u. s. w. (s. Gespinnstfasern) gearbeitet. Die Kochdauer wird bis zu einem gewissen Punkt von der Stoffqualität abhängen; bei sorgfältiger Ausführung liefern die genannten Systeme sowohl qualitativ als quantitativ ein befriedigendes Ergebnis und brauchbare Ware. Nur in vereinzelt Fällen werden sich die vereinfachten Breitbleichsysteme nach ENDLER-WELTER, TAGLIANI-RIGAMONTI und ähnlichen Ausführungen empfehlen, hauptsächlich nur dann, wenn es sich um dunkle, bödige Ware mit wenig Weiß handelt, wie Ätzartikel auf Küpenblau, Naphthylamingranat, Pararot u. dgl. m. Sobald weißbödige Ware dagegen verlangt wird, ist zu den oben erwähnten Vollbleichsystemen zu greifen. Vielfach ist ein Mercerisieren der später zu bedruckenden Ware üblich, insbesondere bei Stoffen mit Atlasbindung, Kettensatins u. s. w. Die Mercerisierung erfolgt vor dem Bleichen mit der Rohware, die in breitem Zustande durch die mit der Netzflüssigkeit versetzte Natronlauge hindurchgeht und auf entsprechenden Spannrahmen nach GRUSCHWITZ, HAUBOLD u. s. w. gespannt wird. Die abfallende Natronlauge kann dann zur Bäuung gebraucht werden. Rohware wird meistens in entschlichtetem Zustande vor der Bleiche auf geeigneten Maschinen geraut (FRANZ MÜLLER, MONTFORTS u. s. w. in München-Gladbach) und durch die nötigen Passagen gegeben; bis der gewünschte Rauneffekt erreicht ist. Bemerkt sei dann noch, daß gewisse Fabriken die Ware vor dem Drucken in der Art prüfen, daß sie aus jeder Bleichpartie einzelne Stücke mit z. B. Alizarin und Blauholz anfärben, wobei eine gleichmäßig helle Färbung erhalten wird. Fleckige Stellen werden auf Bleichfehler hinweisen.

Der Druck erfolgt direkt auf der weißen, mechanisch durch Scheren, Bürsten gereinigten Ware, oder es kann diese vor dem Drucken in entsprechender Weise

vorbereitet werden. Für gewisse Farben (z. B. Alizarinrot und -rosa) wird vorher geölt; für Naphtholazofarben ist eine Präparation mit β -Naphthol nötig; beim Anilinschwarzreserveartikel wird vorher in Prud'homeschwarz geklotzt u. s. w. Diese verschiedenen Präparationen oder Vorbeizen werden meistens auf der Hotflue durchgeführt; auf dieser wird das Gewebe in breitem Zustande geklotzt und dann getrocknet. Die aus der Hotflue kommende Ware muß dann wieder nach dem Verkühlen wie weiße Ware aufgerollt werden. Bei Ätzartikeln wird auch bunte Ware bedruckt, die entweder vorher durch die Färberei gegangen ist oder bereits eine Druckoperation bestanden hat; diese Ware wird zum Drucken ebenfalls durch Scheren, Klopfen und Aufrollen vorbereitet.

Das in der Druckmaschine bedruckte und in der Hitzkammer getrocknete Gewebe kommt nun zur Entwicklung und Fixierung der Farben meistens zum Dämpfen. Es gibt verhältnismäßig wenige Artikel, die nicht gedämpft werden; zu diesen gehören z. B. Ätzfarben auf Küpenblau, auf Türkischrot (in der Chlorkalkküpe), Indigosalz, Azofarben u. dgl. m.; der größere Teil der Farben sind Dampffarben, die zur Entwicklung einer längeren oder kürzeren Dämpfdauer benötigen. Auch die früher vielfach übliche Entwicklung durch Verhängen (Anilinschwarz, Beizen u. s. w.) ist in modernen Betrieben durch den Schnelldämpfprozeß ersetzt worden. Durch kurzes Dämpfen (2–5 Minuten) im Schnelldämpfer (Mather-Platt) entwickelt man Anilinschwarz, Oxydations- und Reduktionsätzen u. s. w., kurz alle Farben, die in kurzer Zeit ihre Wirkung ausüben. Die eigentlichen Dampffarben dämpft man meistens 1 Stunde, sei es in den großen Continuedämpfern, sei es auch in Säcken in der Dämpfkufe. Es richtet sich die Art der Ausführung nach der Größe des Betriebes und der Art der auszuführenden Ware. Die Auswahl wird dadurch ermöglicht, daß nach dem Druck jedes Stück eine entsprechende Aufzeichnung erhält, welche die Farbe angibt, wodurch auch der Dämpfprozeß sowie das auf den Dämpfprozeß folgende Fertigstellen angegeben sind.

Ist die Farbe durch das Dämpfen entwickelt worden, so bezwecken die nachfolgenden Operationen die Fertigstellung der Ware. Insbesondere wird es der Zweck der Waschoperationen sein, die Verdickung herauszulösen, dann den überschüssigen Farblack zu entfernen und die Färbung durch entsprechende Läuterungs- bzw. Avivieroperationen zur größten Schönheit, Reinheit und Echtheit der auf der Faser befestigten Farbe zu bringen. Natürlich richten sich die fertigstellenden Operationen nach den aufgedruckten Farben.

Bei großen Posten Ware empfiehlt sich der Gebrauch der Continuewaschmaschine, die entweder im Strang arbeitet (z. B. für Hemdenartikel) oder im breiten Zustande, wie für die gewöhnliche Kattundruckware. In der ersten Kufe der Breitwaschmaschine befindet sich je nach Bedarf entweder ein Antimonbad oder ein Kreidebad, dann folgen die Waschvorrichtungen und endlich die Seifenbäder, an die sich nochmals eine Spülvorrichtung anschließt. Die Ware läuft dann sofort auf die Trockentrommel und wird von dieser trocken abgeliefert. Auch bei den Waschmaschinen wird man eine Sortierung in der Weise vornehmen, daß man zunächst die empfindlichste Ware mit viel Weiß durchläßt und nach und nach schwerere Muster nachfolgen läßt. Die Temperatur der Seifenbäder richtet sich selbstredend nach der zur behandelnden Ware; deshalb können hier allgemeine Angaben nicht gemacht werden. Weiter ist zu beachten, daß eine kurze Seifenpassage bei höherer Temperatur eine ebenso kräftige Wirkung ausüben kann wie ein bei niedriger Temperatur ausgeführtes längeres Seifen.

Gewisse Ätzartikel werden dagegen nach dem Dämpfen bloß gewaschen, um die Verdickung herauszulösen, z. B. bunte Chloratätzen auf hellfarbigen Böden, bei denen es empfehlenswert ist, die Ware breit zu waschen und sofort abzutrocknen, um ein Abflecken der bunten Ätzfarben zu verhindern. Chloratätze für Weiß auf Indigo muß dagegen eine warme Natronlaugepassage erhalten, um die gebildeten Oxydationsprodukte des Indigos zu entfernen; dieselbe Operation ist auch bei der Reduktionsätze mit Rongalit CL nötig.

Die verschiedenen Nachbehandlungsmethoden sollen jeweils bei den verschiedenen Artikeln Berücksichtigung finden. Endlich sei bemerkt, daß gewisse Farben bzw. Artikel nach dem Dämpfen direkt zur Appretur gehen; dies ist z. B. der Fall bei den Futterstoffen, bei Flatschware, bei Aufdruck von Zinkweiß u. dgl. m.

Durch die verschiedenen Operationen des Waschens und Seifens ist es meist unvermeidlich, daß das Weiß mehr oder weniger getrübt wird, weil während der Läuterungsoperationen der überschüssige Farblack abfällt und einfärbt. Bei gewissen Farben (z. B. Alizarinrot) ist sogar besondere Vorsicht geboten, da sonst ein erhebliches Einfärben erfolgen kann, das nachher kaum zu beseitigen ist. Um das Weiß möglichst rein zu erhalten, ist es bei Druckware allgemein üblich, die Ware zu chloren.

Bevor die Ware zur Fertigstellung geht, wird sie vielfach über Schaustangen gezogen, um vorhandene Fehler u. s. w. zu erkennen. Einzelne derselben lassen sich von Hand entfernen; dann geht die Ware zur Appretur.

Die Appretur bzw. das Fertigstellen der Ware bezweckt, ihr ein marktfähiges Aussehen zu geben und ihren Handelswert zu erhöhen. Die notwendigen Operationen wurden bereits unter Appretur (Bd. I, 534) besprochen. Hervorgehoben sei besonders der vielfach verwendete Silk-finish, welcher der fertiggestellten Ware Hochglanz erteilen soll. Im übrigen richtet sich die Art der Ausrüstung nach der Stoffart, dem Muster, der Verkaufsgegend u. s. w., so daß hier allgemeine Angaben kaum gemacht werden können. Bei Weißware ist ein Bläuen mit Ultramarin allgemein üblich, um den noch vorhandenen, schwach gelben Ton des Weiß zu neutralisieren bzw. das Weiß angenehmer zu machen.

Mit der Appretur kann man auch das Anfärben in hellen Tönen, Erzeugung von hellem Chamois z. B. mit Eisenoxyd oder ähnliche einfache Operationen verbinden. Doch dürfte es meistens zweckmäßiger sein, die Ware vollkommen nach Musterung an die Appretur abzuliefern, als hier noch Verbesserungen bzw. Farbänderungen vorzunehmen.

Im folgenden sollen nun die wichtigsten Druckverfahren einer eingehenden Besprechung unterzogen werden, wobei wir die folgende Einteilung wählen:

A. Direkter Druck.

- I. Basische Farben.
- II. Beizenfarben.
- III. Direkte Farbstoffe.
- IV. Küpenfarben und Schwefelfarben.
- V. Oxydationsfarben.
- VI. Eisfarben.
- VII. Kondensationsfarben.
- VIII. Plastische Farben.
- IX. Mineralfarben.

B. Kombinierte Druck- und Färbverfahren.

- I. Beizenaufdruck mit nachfolgender Färberei
a) Tanninbeize, b) Metallbeizen.
- II. Ätz- und Reserveverfahren.
 1. Basische Farben.
 2. Beizenfarben.
 3. Direkte Farbstoffe.
 4. Küpenfarben und Schwefelfarben.
 5. Oxydationsfarben.
 6. Naphtholazofarben.
 7. Kondensationsfarben, Albumin-, Mineralfarben

Die vorstehende Zusammenstellung umfaßt die wichtigsten Artikel des Kattendrucks; doch sind bei jeder Rubrik noch entsprechende Unterabteilungen einzufügen, wie sich aus dem folgenden ergeben wird. Bemerkt sei dann, daß bei Besprechung der verschiedenen Verfahren hauptsächlich die leitenden chemischen Reaktionen in den Vordergrund treten sollen. Zu ihrer Stütze soll jedesmal die nötige Rezeptur angegeben werden; doch muß hier gesagt werden, daß die Rezepte keinesfalls als unabänderlich aufzufassen sind. Wohl in keiner Industrie verlangt man eine solche Anpassungsfähigkeit wie in der Druckereiindustrie. Es darf niemals übersehen werden, daß eine gegebene Vorschrift, die in einer Fabrik gute Resultate ergibt, nicht ohne weiteres auf andere Verhältnisse übertragbar ist, wo veränderte Arbeitsbedingungen vorhanden sind. Eine bestimmte Vorschrift muß als das beste Resultat zahlreicher Versuche betrachtet werden, welche unter ganz bestimmten Bedingungen durchgeführt wurden und nur unter diesen Verhältnissen den erhaltenen Befund ergeben. Unter veränderten Bedingungen können die Ergebnisse daher wesentlich abweichen. Insbesondere sei dann auch betont, daß bei Ätzen die Stärke der Ätze nicht nur von der Stärke des Musters, sondern auch von der Tiefe der zu ätzenden Farbe abhängig ist; es muß also ein richtiges Abstimmen stattfinden, so daß die Stärke der Ätze genau den vorhandenen Verhältnissen angepaßt sei. Ist für eine bestimmte Färbung die Ätze ermittelt, so wird man diese für hellere Färbungen abschwächen, für dunklere Töne dagegen verstärken. Bei gleicher Farbtiefe spielt das Muster insoweit eine Rolle, als feine Muster im allgemeinen stärkere Ätzen, schwere Muster dagegen schwächere Ätzen verlangen. Ist die Ätzkraft der Farbe nicht genau dem Muster und der zu ätzenden Färbung angepaßt, so erhält man entweder ungenügende Ätzung, also z. B. schlechtes Weiß, oder zu starke Ätzung, die sich durch Auslaufen der Ätze (Hofbildung) oder in anderer Weise äußern kann. Bei zu starken Ätzen ist auch ein Abflecken oder Durchschlagen zu befürchten, indem die überschüssige Ätzkraft an unpassender Stelle wirkt. Der Ätzdruck insbesondere verlangt eine weitgehende persönliche Erfahrung von seiten des Koloristen; doch ist auch bei den direkten Druckfarben eine solche vonnöten, da auch hier der Ausfall viel von den Ausführungsbedingungen abhängt. Auf die Rolle des Verdickungsmittels in bezug auf Gleichmäßigkeit und Ausgiebigkeit der Färbung wurde schon vorhin hingewiesen; auch die Stoffart spielt eine wichtige Rolle, da ein und dieselbe Farbe, auf dicken oder dünnen Stoff gedruckt, ganz verschiedene Resultate ergeben kann. Auf dünnen Stoffen erhält man wesentlich hellere Töne als auf dicker Ware; auch in dieser Hinsicht muß gegebenenfalls eine Anpassung der Farben erfolgen.

Diese wenigen Tatsachen sollen nur verständlich machen, daß die Rezeptur zwar wertvoll ist, in der Ausübung der Druckerei aber bei weitem nicht das einzige Moment darstellt und für den zu erzielenden Effekt noch andere Faktoren in Berücksichtigung zu ziehen sind.

Direkter Druck.

I. Basische Farben.

Die basischen Farbstoffe finden in der Druckerei trotz ihrer meist nur mittelmäßigen Echtheit ausgedehnte Verwendung, da sie ausgiebig sind und eine große Lebhaftigkeit aufweisen, welche mit anderen Farbstoffen nicht zu erreichen ist.

Die basischen Farbstoffe sind bekanntlich die Salze, meist die salzsauren Salze von Farbbasen. Mitunter trifft man auch Oxalate, Sulfate und Chlorzinkdoppelsalze

an; doch sind letztere für den Kattundruck infolge des Angriffs der Faser weniger geeignet. Von wenigen Verwendungen abgesehen, wo die verdickte Farbstofflösung mit Albumin aufgedruckt wird, werden sie fast ausschließlich als Tanninlacke befestigt. Die Druckfarbe besteht aus der Verdickung, der Lösung des Farbstoffs und dem zu seiner Fixierung nötigen Tannin. Um vorzeitige Lackbildung zu verhindern, müssen organische Säuren zugegen sein, vorzugsweise Essigsäure, dann auch Ameisensäure, Milchsäure, Weinsäure. Schwer lösliche Farbstoffe werden in Alkohol, besser noch in Acetin, Acetinersatz (Glykose), seltener in Äthylweinsäure gelöst. Zur vollständigen Fixierung des Farbstoffs braucht man bei mittleren bis dunklen Tönen die 2–4fache Menge Tannin; bei hellen Tönen geht man bis zur sechsfachen. Es kommt dies daher, weil ein Teil des Tannins gewissermaßen von der Verdickung gebunden wird. Es ist diese Tatsache beim Coupieren einer Farbe zum Hellermachen wohl zu beachten; es muß die Coupure sowohl Tannin wie Essigsäure enthalten.

Die Zusammensetzung einer basischen Druckfarbe ist daher sehr einfach und wurde früher bereits gegeben; es sei eine etwas verschiedene angeführt:

Farbstoff	40 g	Glycerin	20 g
Essigsäure 6° Bé.	125 "	Verdickung	625 "
Acetin	25 "	Tannin 1:1	160 "
Weinsäure	5 "		

Diese Formel eignet sich für den Aufdruck einer Farbbase; für Farbsalze dient die früher angegebene Vorschrift. Die Tanninlösung wird meist 1:1 mit Essigsäure hergestellt, bisweilen werden auch glycerinhaltige essigsäure Lösungen benutzt; die Lösung kann vorrätig gehalten werden.

Das Drucken erfolgt meist auf unpräparierter, kann aber auch auf ölpräparierter Ware erfolgen, wenn Alizarinrot z. B. in mehrfarbigen Mustern mitgedruckt wird.

Durch das auf das Drucken folgende Dämpfen, welches meist 1 Stunde dauert, verflüchtigt sich die Essigsäure, und der Lack wird gebildet, der auf der Faser festhaftet. Seine Echtheit wird durch eine Antimonpassage erhöht; man passiert die aus dem Dampfkasten kommende Ware durch ein Bad, das mit 5–10 g Brechweinstein pro l bei 40° angesetzt ist. An Stelle von Brechweinstein kann auch Antimonien dienen, während die Verwendung der stark sauren Antimonfluoriddoppelsalze weniger zu empfehlen ist. Hierauf wird gewaschen und ev. bei mittlerer Temperatur geseift.

Die im Kattundruck gebrauchten basischen Farbstoffe sind außerordentlich zahlreich und werden entweder allein, vielfach aber in Mischungen verwendet.

Von den gelben Farbstoffen sind besonders zu erwähnen Auramin O, I, II, welche lebhafte hellgelbe Töne von guter Waschechtheit, aber geringer Lichtechtheit liefern. Die große Empfindlichkeit des Farbstoffs gegen Dämpfen unter Druck sowie verdünnte Säuren beschränken seine Verwendung erheblich. Thioflavin T, Methylengelb H, Rhodulingelb besitzen diese Empfindlichkeit nicht und werden daher häufig allein oder für Mischöne gebraucht.

Mehr orangefarbige Töne liefern die Acridinfarbstoffe, Flavophosphine, Auroflavin, Auracin, Euchrysin, Patentphosphin, Phosphine u. s. w., sowie die schwerer löslichen Azofarbstoffe: Azophosphin und Tanninorange.

Mehr braune Töne erhält man mit Rheonin, welches wie Ledergelb gut licht- und seifenecht ist. Wenig empfehlenswert sind dagegen die wenig echten Chrysoidine und Vesuvine, die übrigens im Dampf sublimieren. Will man Braun mit basischen Farben herstellen, was übrigens selten vorkommt, so greift man zu Mischungen wie Auramin, Methylenblau und Safranin oder Fuchsin, Grün und Auramin, wobei man durch entsprechende Änderungen der Komponenten verschiedene Töne erzielen kann.

Von den roten Farbstoffen verdienen Erwähnung: die Safranine, die für Rot, Weinrot und braune Töne gebraucht werden und gute Chlor-, Wasch- und Lichtechtheit besitzen. Fuchsin dient kaum allein, meist für Bordeaux mit Auramin, dann mit Holzfarben zusammen. Größere Verwendung findet Indulinscharlach, dann auch Brillanthodulinrot.

Besonders zur Erzeugung von lebhaften Rosatönen dienen die verschiedenen Rhodaminmarken, Rhodamin B, G, 6G, die Irisamine sowie ähnliche Produkte, welche für den Robesartikel öfters gebraucht werden und sogar die Alizarinrosa vielfach ersetzt haben. Sie sind natürlich weniger echt als diese Farbe, genügen aber für viele Zwecke. Lebhafte Scharlachttöne liefern sie in Verbindung mit Auramin, Thioflavin u. s. w.

Außerordentlich wichtig sind dann die blauen, basischen Farben, von denen in erster Linie das Methylenblau Erwähnung verdient. Mit 2% bereits erhält man ein kräftiges Mittelblau; ferner wird es für die verschiedensten Mischöne gebraucht, mit Malachitgrün, Methylviolett u. s. w. Verschiedene solcher Mischungen kommen auch als Marineblau, Neumethylenblau u. s. w. in den Handel.

Für dunkelblaue Böden verwendet man Indulinblau, die ihrer Schwerlöslichkeit wegen in Acetin aufzulösen sind oder bereits als Lösungen käuflich sind. Produkte dieser Art sind die Acetinblau, Acetindulin, Neuäthylblau, Druckblau u. a. m. Obgleich die Echtheit der erzeugten Böden nicht mit Alizarinblau verglichen werden kann, werden sie doch in erheblichen Mengen verbraucht. Geschönt

wird vielfach durch Zusatz von Methylenblau oder Anilinviolett. Ebenfalls für dunkelblaue Decker können die Indoinblau, Naphthindon, Diazinblau u. s. w. Verwendung finden, welche bekanntlich Safranin-azo- β -naphtholfarbstoffe sind. Da sie leicht reduziert werden, wobei das rote Safranin entsteht, gibt man der Druckfarbe zweckmäßig etwas Chlorat zu.

Aus demselben Grunde ist bei diesen Farben wie bei den Druckindulinen ein Dämpfen unter Druck zu vermeiden.

Sehr lebhaft grünstichige Blau, die vielfach allein verwendet werden, erzeugt man dann mit Türkisblau, Nilblau, Setocyanin, Setoglaucin und ähnlichen Triphenylmethanfarbstoffen.

Vielfach dienen im Kattundruck die verschiedenen Anilinviolett, Methylviolett, Krystallviolett (verschiedene Marken), sei es allein, sei es in Verbindung mit Methylenblau, mit Grün für blaue Töne, dann mit Rhodamin für Violett, Lila, Flieder u. s. w. Das Methylviolett ist allerdings wenig echt; für echtere rottere Töne empfiehlt es sich, Phenazinfarbstoffe zu gebrauchen: Methylenheliotrop, Tannin-heliotrop, Clematin u. s. w.

Grüntöne erhält man mit Malachitgrün und Brillantgrün, die man durch Zusatz von Auramin O oder Thioflavin nach der gelben Seite nuancieren kann. Die so erzeugten Grün sind chlor- und säureecht, wenig lichtecht. Gut lichtecht ist Methylengrün, dafür aber weniger lebhaft.

Die große Anzahl von basischen Farbstoffen macht es unmöglich, für alle Verwendungsvorschriften anzugeben; im folgenden sind daher bloß einige typische Beispiele angeführt. Endlich sei bemerkt, daß gewisse Rhodamine auch auf Chrombeize (Chromformiat) fixiert werden können; andere dienen zum Schönen von Alizarinfarben (Clematin für Alizarinrosa, Anilinviolett für Alizarinviolett u. s. w.).

Druckvorschriften für basische Farbstoffe.

Bordeaux mit Safranin.

20 g Safranin FF extra
125 „ Essigsäure
5 „ Weinsäure
100 „ Wasser
650 „ Gummiwasser
100 „ Tannin 1:1

1000 g

Rosa mit Rhodamin.

5 g Rhodamin 6G
15 „ Acetin
130 „ Essigsäure
150 „ Wasser
(50) „ Essigsäure-Stärke-Tragantverdickung
50 „ Tannin 1:1

1000 g

Heliotrop.

2 $\frac{1}{2}$ g Methylenheliotrop O
7 $\frac{1}{2}$ „ Acetin
10 „ Glycerin
225 „ Wasser
35 „ Essigsäure
700 „ Gummiverdickung 1:1
20 „ Tannin 1:1

1000 g

Mittelblau für Böden.

20 g Methylenblau BH
200 „ Essigsäure
600 „ Gummiwasser
180 „ Tannin 1:1

1000 g

Tanninlösung 1:1.

1000 g Tannin
1000 „ Essigsäure 6° Bé.

Essigsäure-Tannin-Glycerin-Lösung 1:1.

1000 g Tannin
400 „ Essigsäure 6° Bé.
400 „ Glycerin 28° Bé.
200 „ Spiritus

Marineblau.

10 g Methylenblau
10 „ Methylviolett 6B
200 „ Essigsäure
90 „ Acetinblau R
30 „ Acetin
550 „ Verdickung
10 „ Weinsäure
100 „ Tannin 1:1

1000 g

Dunkelblau für Böden.

150 g Druckblau in Teig
50 „ Acetin
5 „ Methylenblau
75 „ Essigsäure
520 „ Stärke-Tragantverdickung
200 „ Tannin 1:1

1000 g

Gelb.

20 g Thioflavin T
40 „ Acetin
100 „ Essigsäure
120 „ Wasser
600 „ saure Verdickung
120 „ Tannin 1:1

1000 g

Mod.

25 g Patentphosphin
100 „ Essigsäure
105 „ Wasser
600 „ Verdickung
20 „ Weinsäure
150 „ Tannin 1:1

1000 g

Grüngelb.

15 g	Malachitgrün
15 "	Thioflavin
50 "	Acetin
140 "	Essigsäure
25 "	Weinsäure
65 "	Wasser
600 "	saure Stärke-Tragantverdickung
90 "	Tannin 1:1

1000 g

Dunkelgrau.

20 g	Methylengrau BD
20 "	Acetin
70 "	Essigsäure 6° Bé.
158 "	Wasser
600 "	Stärke-Tragantverdickung
30 "	Glycerin
2 "	Weinsäure
100 "	Tannin 1:1

1000 g

II. Beizenfarbstoffe.

Zur Herstellung echtfarbiger Ware sind vor allem die Beizenfarbstoffe wichtig. Erst durch die Verbindung der Farbstoffe mit der Beize auf der Faser wird der echte Farblack erzeugt, während sie ohne Beize meist nur wertlose Töne liefern. Die erzielte Farbe hängt nicht nur von dem angewendeten Farbstoff ab, sondern auch von der verwendeten Beize, so daß mit demselben Farbstoff verschiedene Töne erzeugt werden können. So ergibt Alizarin mit Tonerdebeize Rot bzw. in hellen Tönen Rosa; mit Chrombeize Puce, mit Eisenbeizen Violett und Lila u. s. w. Es können dann weiter Mischöne erhalten werden durch Verbindung von zwei Beizen (Eisen- und Tonerdebeize, Tonerde- und Zinnbeize); doch zieht man es im allgemeinen vor, mit einheitlichen Beizen zu arbeiten, da der Ausfall dann regelmäßiger ist. Als Hauptbeizen kommen in Betracht: Tonerde-, Chrom- und Eisenbeizen; am wichtigsten dürfte jetzt die Chrombeize sein. Seltener und meist nur für Spezialzwecke finden Nickel-, Kobalt-, Zinn- und Zinkbeizen Verwendung.

Der beizenfärbende Charakter der Farbstoffe wird bedingt durch benachbarte Hydroxylgruppen im Molekül (Alizarin, Anthracenbraun, Alizarinblau u. s. w.), dann durch die Chinonoximgruppe (Echtdampfgrün), weiter durch den Salicylsäurekomplex (Azofarbstoffe der Salicylsäure, z. B. Alizarin-gelb GG), durch den Gallussäurekomplex (Gallocyanin und verwandte Derivate) oder ähnliche Gruppen. Die Beizenfarbstoffe gehören daher chemisch zu verschiedenen Gruppen; vor allem wichtig sind die Anthrachinonderivate, die ihrer Echtheit wegen besonders wertvoll sind. Man bezeichnet nach dem typischen Vertreter derselben, dem Alizarin, die ganze Gruppe der Beizenfarben öfters auch als Alizarinfarben, und es ist dieser Ausdruck auch auf Farben ausgedehnt worden, die keine Anthrachinonderivate sind (z. B. Alizarin-gelb), ihrer Echtheit wegen aber diesen angeschlossen werden können. Geringere Echtheit als die Alizarinfarben weisen die ihrer lebhaften Farbe wegen sehr geschätzten Gallocyanine, die meist auf Chrom fixiert werden können, auf; doch müssen auch verschiedene Naturfarbstoffe, Blauholz, Kreuzbeeren, Catechu, die noch immer in erheblichen Mengen gebraucht werden, hier angeführt werden.

Da viele Beizenfarbstoffe in Wasser unlöslich sind, befinden sie sich im Handel in Teigform, in der für den Druck nötigen feinen Verteilung; die übliche Konzentration ist 20 % (mitunter 10 %, seltener 40 %). Einige werden auch als Natriumsalze in Pulverform geliefert, andere auch als Bisulfitadditionsprodukte (Alizarinblau WS). In gewissen Fällen kann man sie auch in der Druckfarbe mittels Alkali oder Borat auflösen und durch Essigsäurezusatz wieder in feiner Verteilung ausfällen.

a) Künstliche Farbstoffe.

Alizarinfarben. Unter diesem Namen begreift man, wie schon erwähnt, einerseits die verschiedenen Polyoxyanthrachinone und Derivate sowie in der

Anwendung und Echtheit entsprechende andere Beizenfarbstoffe: Alizarinschwarz (Dioxynaphthochinon) und verschiedene Salicylsäure-Azofarbstoffe.

Alizarinrot und Alizarinrosa. Sehr wichtig ist die Erzeugung von roten und rosa Tönen mittels Alizarins allein bzw. in Verbindung mit seinen Homologen: Anthrapurpurin und Flavopurpurin. Zur Lackbildung sind unbedingt nötig: Alizarin, Tonerdebeize, Öl und Kalk; mitunter erfolgt noch ein Zusatz von Zinnbeize (C. LIEBERMANN und P. MICHAELIS, Analyse alizaringefärbter Stoffe; *B.* 27, 3009 [1894]).

Bis in den letzten Jahren war es nicht möglich, das Alizarindampfrot so zusammenzusetzen, daß die Druckfarbe sämtliche Zutaten enthielt, der Druck also auf gebleichter, unpräparierter Ware erfolgen konnte. Man war daher genötigt, dem Stoff in einer besonderen Operation, dem Ölen, die Ölbeize zuzuführen und dann auf den ölgebeizten Stoff die Alizarinrotdruckfarbe, aus Alizarin, Tonerdebeize, Kalksalz, Essigsäure und Verdickung bestehend, aufzudrucken. Die Lackentwicklung erfolgte durch nachfolgendes längeres Dämpfen, wobei das Weiß durch das Alkali der Ölbeize leicht gelblich wurde. Das Ölen erfolgt in breitem Zustande auf der Klotzmaschine mit nachfolgendem Trocknen auf der Hotflue oder dem Trockentambour. Meist werden ricinusölsaures Natrium, Sulforicinat, Cocosölbeize u. s. w. mit etwa 2–3% Fettgehalt gebraucht.

Die Zusammensetzung der Rotdruckfarbe kann stark variieren. Je nach dem gewünschten Ton nimmt man 10–15% der entsprechenden Alizarinmarke, dann Tonerdebeize, Aluminiumacetat, -nitrat, -rhodanat u. s. w. Als Calciumsalz benutzt man wohl ausschließlich Calciumacetat, als Zinnbeize Zinnoxidhydrat, -oxalat, -lactat u. s. w.

Die Verwendung des Tonerdeacetats verlangt eine stark essigsaure Farbe, welche die Stahlraket leicht angreift; man schützt sie durch Lackieren oder arbeitet mit Kompositionsrakeln. Das Tonerdenitrat bewirkt leicht Schwächung des Stoffes; die Rhodantonerde hat den Vorteil, daß man mit neutraler Verdickung aufdrucken kann; der Angriff der Rakel durch die Essigsäure fällt hier weg. Sämtliche Beizen u. s. w. müssen möglichst eisenfrei sein, da sonst Trübung des Tones eintritt.

Durch entsprechende Aufhellung der Farbe, also z. B. unter Verwendung von 5–25 g Alizarin pro kg Druckfarbe, erhält man Rosatöne. Für Rosa ist die Verwendung von Alizarinblaustich (z. B. Alizarin VI) geboten; der Zinnzusatz kann auch in Form von Zinnsalz erfolgen. Nach dem Drucken der ölgebeizten Ware geht sie durch den Mather-Platt, dann wird 1–2 Stunden gedämpft, gewaschen, ev. gemalt und geseift. Besondere Avivieroperationen sind im allgemeinen nicht mehr üblich.

Die umständliche und zeitraubende Ölung der Ware kommt neuerdings mitunter in Wegfall, da es gelungen ist, Ölpräparationen herzustellen, welche direkt in die Druckfarbe eingeführt werden können. Solche Ölbeizen sind meistens Derivate der Ricinusölsäure, wie das Lizarol D konz. (Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Ricinusölsäureester), von welchem etwa 5% der Druckfarbe zugesetzt werden. Diese Ölbeize ist kalt ohne Einwirkung auf die Bestandteile der Farbe und wird erst beim Dämpfen wirksam, wobei es mit dem Alizarintonerdelack in Verbindung tritt.

Ogleich die erzielten Töne in der Lebhaftigkeit die nach dem Zweibadverfahren erhältlichen nicht ganz erreichen, hat diese Arbeitsweise infolge ihrer Einfachheit dennoch Verwendung gefunden.

Vorschriften für Alizarinrot und Alizarinrosa.

Alizarinrot auf mit 3% Öl geölter Ware.

120 g	Alizarinrot 5 F 20%
150 "	Wasser
550 "	saure Ölstärke-Tragantverdickung
20 "	Zinnoxalat 16° Bé.
20 "	Zinnoxidhydrat (Teig 17%)
30 "	Calciumacetat 18° Bé.
40 "	Aluminiumnitrat 12° Bé.
70 "	Aluminiumrhodanat 12° Bé.

1000 g

Alizarinrot mit Lizarol.

150 g	Alizarin DN4G 20%
567 "	saure Ölstärke-Tragantverdickung
135 "	Aluminiumrhodanat 12° Bé.
45 "	Aluminiumacetat 16° Bé.
3 "	Weinsäure
50 "	Calciumacetat 18° Bé.
10 "	Zinnoxalat 16° Bé.
40 "	Lizarol D konz.

1000 g

Rosa auf ungeöltem Stoff.

10 g	Alizarin DIB
190 "	Wasser
750 "	saure Ölstärke-Tragantverdickung
25 "	Paraseife PN
9 "	Zinnacetat
8 "	Aluminiumtartrat 12° Bé.
8 "	Aluminiumrhodanat 15° Bé.

1000 g

Alizarinrot auf ungeölter Ware.

100 g	Alizarinrot 5 F 20%
90 "	Wasser
550 "	saure Ölstärke-Tragantverdickung
50 "	Paraseife PN
40 "	Calciumacetat 16° Bé.
90 "	Aluminiumrhodanat 12° Bé.
30 "	Aluminiumacetat 12° Bé.
20 "	Zinnoxalat 16° Bé.
30 "	Weinsäure 1:6

1000 g

Alizarinrosa auf mit 3% Öl geölter Ware.

10 g	Alizarin VI
50 "	Essigsäure 6° Bé.
275 "	Wasser
640 "	Gummiwasser
15 "	Aluminiumnitrat 12° Bé.
5 "	Calciumacetat 18° Bé.
5 "	Zinnoxalat 16° Bé.

1000 g

Alizarinrosa mit Lizarol.

10 g	Alizarin DFB 20%
360 "	Wasser
600 "	Saure. Stärke-Tragantverdickung
15 "	Aluminiumrhodanat 12° Bé.
2,5 "	Calciumacetat 18° Bé.
12,5 "	Lizarol D konz.

1000 g

Andere Alizarinfarben. Eine früher sehr wichtige Farbe war das Alizarinviolett, welches durch Aufdruck von Alizarin mit Eisenpyrolignit unter Zusatz von essigsaurem Kalk und nachfolgendes Dämpfen erzeugt wurde. Die Echtheit ist ausgezeichnet. Vielfach wird durch Zusatz von Methylviolett geschönt. Als Eisenbeize kann man auch Ferricyankalium gebrauchen; für röttere Töne ein Gemisch von holzessigsaurem Eisen und Chromacetat.

Mit Alizarin auf Chrombeize erzeugt man rötliche Braun- bis Bordeauxtöne, welche als solche, vielfach aber mit anderen Alizarinfarben oder Holzfarben gemischt, verwendet werden.

Alizarinorange gibt auf Tonerdebeize lebhaftes Orange, mit Chrombeizen Cachou- bis Brauntöne, die ihrer guten Echtheit wegen als Konturen u. dgl. m. gebraucht werden. Eine sehr wichtige Farbe ist das Alizarinblau; es kommt meist als lösliche Bisulfitverbindung (S, SW) zur Verwendung und liefert mit Chromacetat als Dampf Farbe schöne, echte, indigoähnliche Töne. Es wird daher im Kattundruck sehr viel verwendet, sowohl für Passerfarben wie für Böden. Bei sehr dunklen Tönen ist ein Abdunkeln mit Blauholz vielfach üblich. Der einzige Übelstand der Alizarinblau-druckfarbe ist der, daß sie infolge ihres Bisulfitgehalts die Stahlraket angreift; dann gehen die Druckfarben durch Lackbildung in der Farbe beim Stehen zurück. Für olive Töne dient vielfach das Cörulein, welches ebenfalls als Bisulfitverbindung benutzt wird; für lebhaftere Grün und Olive das wichtige Alizarinviridin, welches trotz seiner Sulfogruppe sich sehr echt fixiert. Von den übrigen Alizarinfarben seien dann noch erwähnt: Alizarinbordeaux BD, Alizingranat, das echte, aber farbschwache Anthracen-braun oder Alizarinbraun, Alizarinschwarz (Naphthalizarin) für echte Grautöne u. a. m.

Zu den Alizarinfarben rechnet man auch die Azofarbstoffe: Alizingelb GG, 5 G, Alizingelb R, Chromocitronin, sowie ähnliche und verwandte Produkte, die mit

Chromacetat in der Erzeugung von gelben, orangefarbenen und Mischtönen weitgehende Anwendung finden.

Vorschriften für Alizarinfarben.

Alizarinviolett dunkel.

50 g	Alizarin VI 20 %
250 "	Essigsäure 6° Bé
600 "	Ölstärke-Tragantverdickung
25 "	Eisenpyrolignit 15° Bé
75 "	Calciumacetat 10° Bé
<hr/>	
1000 g	

Alizarinpuce.

100 g	Alizarin D 5 F
70 "	Essigsäure 6° Bé
700 "	saure Ölstärke-Tragantverdickung
90 "	Chromacetat 20° Bé
40 "	Calciumacetat 10° Bé
<hr/>	
1000 g	

Alizarindunkelblau.

70 g	Alizarinblau SB Pulver
360 "	Wasser
500 "	Stärke-Tragantverdickung
70 "	Chromacetat 20° Bé
<hr/>	
1000 g	

Cörulein.

200 g	Cörulein S in Teig
50 "	Essigsäure
700 "	saure Stärke-Tragantverdickung
50 "	Chromacetat 20° Bé
<hr/>	
1000 g	

Anthracenbraun.

100 g	Alizarinbraun in Teig
316 "	Wasser
20 "	Borax
500 "	Stärke-Tragantverdickung
64 "	Neutrale Chrombeize
<hr/>	
1000 g	

Alizaringelb 3G.

30 g	Alizaringelb 3G
240 "	Wasser
650 "	saure Stärke-Tragantverdickung
80 "	Chromacetat 20° Bé
<hr/>	
1000 g	

Alizarinviolett hell.

12 g	Alizarin I 20 %
70 "	Essigsäure
300 "	Wasser
600 "	Stärke-Tragantverdickung
15 "	Calciumacetat 18° Bé
3 "	Ferrocyankalium
<hr/>	
1000 g	

Alizarinorange auf Cr-Beize

100 g	Alizarinorange in Teig
245 "	Wasser
500 "	Ölstärke-Tragantverdickung
30 "	Tournantöl
30 "	Glycerin
90 "	Chromacetat 20° Bé
5 "	Weinsäure
<hr/>	
1000 g	

Alizarinbordeaux dunkel.

105 g	Brillantalarinbordeaux R in Teig
100 "	Wasser
640 "	saure Stärke-Tragantverdickung
70 "	Aluminiumrhodanat 12° Bé
55 "	Calciumacetat 15° Bé
20 "	Ricinusöl
10 "	Zinnnoxalat 16° Bé
<hr/>	
1000 g	

Alizarinviridin dunkel.

100 g	Alizarinviridin FF
870 "	Stärke-Tragantverdickung
30 "	Chromacetat 30° Bé
<hr/>	
1000 g	

Alizaringrau.

100 g	Alizarinschwarz SR in Teig
875 "	Stärke-Tragantverdickung
25 "	Chromacetat 26° Bé
<hr/>	
1000 g	

Alizaringelb R.

50 g	Alizaringelb R in Teig
50 "	Essigsäure 6° Bé
850 "	saure Stärke-Tragantverdickung
50 "	Chromacetat 20° Bé
<hr/>	
1000 g	

Gallocyaninfarben. Eine eigenartige Stellung nehmen im Kattundruck die Gallocyaninfarbstoffe ein, welche meist auf Chromacetatbeize fixiert werden und hierbei Töne ergeben, welche in der Lebhaftigkeit den basischen Farben nicht nachstehen, sie in der Echtheit aber bei weitem überragen und in dieser Beziehung den Alizarinfarben ziemlich nahe kommen. Die Töne liegen fast ausschließlich zwischen violett und grünblau, und es können mit den zahlreichen Marken, wie Gallocyanin, Prune pur, Gallaminblau, Correin, Cölestinblau, lebhaftes Violettblau in verschiedenen Schattierungen erzeugt werden. In Verbindung mit Blauholz bzw. Noir réduit kann Gallaminblau zur Herstellung billiger schwarzblauer Böden von mittlerer Echtheit dienen.

Die Galloxyaninfarben sind bereits durch kurzes Dämpfen fixierbar; insbesondere kommt diese Eigenschaft den reduzierten Produkten zu, wie Modernviolett, Tiefblau R, Chromoglaucin u. s. w., die daher vielfach zur Illumination des Eisfarbenartikels neben Eisrot, Eisbordeaux und basischen Farben gebraucht werden. Die Produkte kommen in reduzierter Form in den Handel; man kann die nicht reduzierten Handelsfarbstoffe aber auch in der Druckfarbe selbst mit Hydrosulfit reduzieren. Mit den Phenocyaminen und den grünstichigen Marken kann man schöne, indigoblaue Töne erzeugen, die sich allerdings etwas kostspielig stellen. Die Entwicklung erfolgt in bekannter Weise bei Buntware durch einstündiges Dämpfen; hierauf wird meist schwach chromiert, um die Leukoverbindung zum Farbstoffe zu oxydieren, gewaschen, ev. gemalzt und geseift.

Eine weitere Verwendung finden die Galloxyaninfarbstoffe im Ätzdruck; diese wichtige Anwendung soll an späterer Stelle behandelt werden.

Violett mit Prune.

30 g Prune pur
250 „ Wasser
70 „ Ameisensäure 60 %
560 „ Stärke-Tragantverdickung
90 „ Chromacetat 16° Bé.

1000 g

Dunkelviolett mit Modernviolett.

55 g Modernviolett in Teig 40 %
200 „ Wasser
45 „ Ameisensäure (60 %)
370 „ Mehl-Tragantverdickung
170 „ Tragantverdickung
160 „ Chromacetat 16° Bé.

1000 g

Dunkelblau mit Phenocyanin.

1000 g Phenocyanin VS
2000 „ saure Stärke-Tragantverdickung
100 „ Chromacetat 20° Bé.
40 „ Natriumchlorat

Marineblau.

230 g Marineblau IN in Teig 10 %
745 „ Stärke-Tragantverdickung
25 „ Chromacetat 20° Bé.

1000 g

Dunkelblau mit Gallaminblau und Noir réduit.

125 g Noir réduit
50 „ Gallaminblau Teig konz.
750 „ saure Stärke-Tragantverdickung
75 „ Chromacetat 20° Bé.

1000 g

Chromoxanfarben. Eine geringere Echtheit als die Galloxyaninfarben besitzen die Chromoxanfarben sowie Eriochromcyanin und Chromazurol (Oxytriphenylmethanfarbstoffe), die auf Chrombeize lebhafte Violett- bis Blautöne liefern, aber in der Echtheit nur den basischen Triphenylmethanfarben entsprechen.

Chinonoximfarben. Das Dinitrosoresorcin findet als Dampffarbe wenig Verwendung. In ammoniakalischer Lösung ergibt es ein echtes Braun; ferner wird es auch mitunter, in alkalischer Lösung bzw. in Borax gelöst, unter Zusatz von alkalischer Kupferlösung und Chromacetat besonders als Klotzfarbe benutzt. Ein Dunkelgrün erhält man durch Aufdruck mit Ferricyankalium und nachfolgendes Dämpfen; doch wird es dafür kaum gebraucht.

Wichtig dagegen ist das Nitroso- β -naphthol, welches neuerdings große Bedeutung erlangt hat und als Solidgrün, Echtdampfgrün, Viridon, Naphthin S, Sulfamin u. s. w. entweder als solches oder als Bisulfit-Additionsprodukt von den verschiedensten Farbenfabriken in den Handel gebracht wird. Seine Bisulfitverbindung ergibt, mit Ferrosalzen, insbesondere Ferrorhodanat aufgedruckt, lebhafte echte Grüntöne von ausgezeichneter Echtheit, die entweder allein oder mit basischen Farben abgetönt sowohl auf Weiß wie insbesondere auch auf Naphtholgrundierung neben Eisrot weitgehende Anwendung finden. In letzterem Falle genügt ein kurzes Dämpfen im Mather-Platt zur Fixierung; bei Gegenwart anderer Farben dämpft man wie üblich 1 Stunde und passiert durch ein Kreidebad; dann wird gewaschen und geseift.

Bemerkt sei, daß die Menge des Bisulfit auf den Farbton von Einfluß ist; auch die Menge und Art der Beize beeinflußt Tiefe und Ton der Farbe.

Echtdampfgrün getönt.	
75 g	Echtdampfgrün S
10 "	Auramin O
145 "	Wasser
60 "	Essigsäure
600 "	saure Stärke-Tragantverdickung
110 "	Ferrorhodanat 11° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Echtdampfgrün.	
200 "	Nitroso-β-naphthol 20°
80 "	Bisulfit 40° Bé.
einige Stunden stehen lassen, dann	
570 "	saure Stärke-Tragantverdickung
150 "	Ferrorhodanat 11° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Ferrorhodanat 11° Bé.	
5 kg	Ferrosulfat
15 l	Wasser
5 kg	Rhodanbarium
filtrieren, dann:	
400 g	Essigsäure 6° Bé.
100 "	Natriumbisulfit 40° Bé.
<hr/>	
17 kg	zu 11° Bé.

Seltenere Beizen. Das eben besprochene Echtdampfgrün liefert auf Kobaltbeize Cachoutöne, und mit den anderen Beizen lassen sich die verschiedensten Töne erzeugen. Doch ist die Verwendung anderer Beizen als der Chrom-, Tonerde- und Eisenbeizen verhältnismäßig selten. Alizarinblau wird mitunter auf Nickelbeize gebraucht, wobei es grünstichigere Töne liefert, die aber nicht ganz so echt sind wie auf Chrombeize. Auch auf Zinkbeize wird es mitunter angewendet. Die Verwendung gemischter Beizen wurde schon bei den Alizarinfarben angeführt; Calcium- und Magnesiumacetat dienen gewissermaßen als Hilfsbeizen; seltener ist die Mischung zweier Beizen: Eisen- und Tonerdebeizen, Chrom- und Eisenbeizen, noch seltener Chrom- und Tonerdebeizen, da der Ausfall leicht unsicher wird.

Auch die Einführung neuer Beizen dürfte wenig aussichtsreich sein, obgleich mit Uran-, Beryllium- u. s. w. -beizen mitunter eigenartige Töne erhalten werden können. Es ist jedoch allgemein das Bestreben vorhanden, die Beizenfarben, die zur Lackbildung ein längeres Dämpfen benötigen, durch rascher fixierbare Farben (z. B. Küpenfarben) zu ersetzen.

Hellblau mit Alizarinblau auf Nickelbeize.

25 g	Alizarinblau SB Pulver
250 "	Wasser
700 "	Senegalgummi 1000:1000
25 "	Nickelacetat 10° Bé.
<hr/>	
1000 g	

b) Natürliche Farbstoffe (Holzfarben).

Verschiedene natürliche Beizenfarbstoffe können im Kattundruck noch nicht entbehrt werden und finden eine noch immerhin beträchtliche Verwendung.

Vor allem wichtig ist das Blauholz zur Erzeugung von Schwarz, hauptsächlich in Verbindung mit Tanninfarben und Alizarinfarben, die das saure bzw. Säure entwickelnde Anilinschwarz nicht vertragen. Man kann Schwarz direkt mit Blauholz-extrakt erzeugen; vielfach dienen aber die als Noir réduit, Druckschwarz u. s. w. bekannten Blauholzpräparate, welche die durch Bisulfit löslich gemachten Hämatoxylinchromlacke oder Eisenlacke darstellen. Erstere eignen sich für Schwarzböden in mehrfarbiger Ware und werden durch einstündiges Dämpfen entwickelt; die Eisenschwarz dienen vor allem als Blitzschwarz u. s. w. in Verbindung mit den Naphtholazofarben. Sie werden durch kurzes Dämpfen (Mather-Platt) entwickelt, mitunter sogar nur durch die Operation des Trocknens fixiert (s. Blauholzfärberei, Bd. II, 563).

Das Rotholz dient als Extrakt nur noch höchst selten im Kattundruck für Braun- und Pucetöne, dann in Verbindung mit Blauholz, Quercitron, Catechu u. s. w. Gering ist auch die Verwendung von Quercitronextrakt, welches mitunter noch zur Erzeugung von Olivetönen auf Chrombeize Verwendung findet. Auch Wauextrakt dürfte kaum noch gebraucht werden. Wichtiger ist der Kreuzbeerenextrakt (Gelbbeeren), welcher vor dem Aufkommen der Alizarinengelbmarken im Kattundruck eine wichtige Rolle spielte. Der gelbbraune Chromlack ist sehr echt, der orange gelbe Zinnlack sehr lebhaft und dient mitunter als Direktfarbe oder zu Ätzzwecken. Die andauernde Verwendung der gelben Naturbeizenfarbstoffe ist vielleicht auch darauf zurückzuführen, daß sie als leicht lösliche Glykoside vorkommen, also beim Bodendruck viel leichter egalisieren als die meist schwerer löslichen Teerfarbstoffe.

Einer erheblichen Verwendung erfreut sich noch das Catechu, insbesondere das Würfelcatechu oder Gambir. Catechu dient vielfach in Verbindung mit anderen Holzfarben: Blauholz, Rotholz, Kreuzbeeren, Quercitron zur Erzeugung von Braun- und Modetönen auf Rohware. Die Fixierung des Catechu beruht darauf, daß das Oxydationsprodukt, die Japonsäure, mit Chromoxyd einen echten Lack eingeht. Man kann daher z. B. die verdickte essigsäure Catechulösung unter Zusatz von Kupfernitrat verhängen, wobei die Oxydation durch den Luftsauerstoff erfolgt, oder man entwickelt das Cachou nach erfolgtem Aufdruck und einstündigem Dämpfen durch eine heiße Bichromatpassage. Das dritte Entwicklungsverfahren besteht endlich darin, daß die Oxydation auf dem Stoffe durch Chlorat bewirkt wird. Es gibt daher unzählige Rezepte für die Anwendung dieses Farbstoffs. Vielfach wird er übrigens in Verbindung mit Anilinschwarz angewendet, welches auf ähnliche Weise fixiert wird.

Druckvorschriften für Holzfarben

(vgl. auch Blauholzfärberei).

Dampfschwarz für Decker (LAUBER).

- 18 kg Stärke
- 28 l Wasser
- 12 " Tragantschleim 60:1000
- 10 " Essigsäure 8° Bé.
- 36 " Blauholzextrakt 20° Bé.
- 6 " Quercitronextrakt 20° Bé.
- 2 " Glycerin

kochen, dann bei 60°

- { 2 kg Ferrocyankalium
- { 2 " Ferricyankalium
- { 20 l Wasser
- { 2 kg Natriumchlorat
- { 10 l Wasser
- 15 kg Chromacetat 20° Bé.

Schwarz mit Noir réduit.

- 4½ kg Noir réduit
- 1 l Essigsäure 6° Bé.
- 6 kg saure Stärke-Tragantverdickung
- 900 g Chromacetat 20° Bé.

Kreuzbeeren gelb.

- 5 l Kreuzbeerenextrakt 30°
- 5 " Essigsäure
- 30 " Gummiwasser
- 5 " Glycerin
- 2000 g Oxalsäure
- 10 l Aluminiumacetat
- 1000 g Zinnsalz

Cachoubraun für Oxydationshänge.

- 6 000 g Würfelcatechu
- 15 000 " Wasser
- 1 000 " Essigsäure
- 2 250 " Salmiak
- 4 500 " Gummi
- kochen, kalt:
- 1000 " Kupfernitrat 40° Bé.

Feinschwarz für feine Muster (LAUBER).

- 18 kg Stärke
- 9 " gebrannte Stärke
- 63 l Wasser
- 33 " Blauholzextrakt 20° Bé.
- 5 " Quercitronextrakt 20° Bé.
- 6 " Essigsäure 6° Bé.
- 6 " Glycerin
- 6 " Olivenöl

kochen, bei 40°

- 1½ kg Natriumchlorat
- 52½ l Chromacetat 20° Bé.

Oliv mit Quercitron (LAUBER).

- 350 g Quercitronextrakt 20° Bé.
- 4000 " Stärke-Tragantverdickung
- 420 " Calciumacetat 10° Bé.
- 1000 " Chromacetat
- 100 " rotes Blutlaugensalz
- 600 " Wasser

Gelb mit Wauextrakt.

40 l	Wauextrakt 25°
40 „	Gummiverdickung
10 „	Wasser
10 „	Essigsäure
10 „	Glycerin
4 „	Chromacetat

Cachou zum Chromieren.

1800 g	Würfelcatechu
5800 „	Wasser
580 „	Essigsäure
100 „	Salmiak
130 „	Zinkvitriol
2200 „	Gummi

Dampfcatechu.

9000 g	British Gum 1:1
3000 „	Cachoulösung 10° Be.
100 „	Natriumchlorat
3000 „	Chromacetat 20° Be.

III. Direktziehende Farbstoffe (Salzfarben).

Die Salzfarben, auch direktziehende oder substantive Farben genannt, die sich im Handel als Diamin-, Dianil-, Benzidin-, Oxamin-, Azidinfarben u. s. w. befinden, besitzen für den direkten Druck weniger Bedeutung, da sie vielfach nicht die gewünschte Licht- und Waschechtheit besitzen. Für billige Rohware werden sie trotzdem in hellen und mittleren Farben gedruckt, da ihre Befestigung sehr leicht vonstatten geht. Es genügt, zur verdickten Farbstofflösung Natriumphosphat als Fixiermittel zuzugeben und durch Glycerinzusatz für eine genügende Feuchtigkeit im Dampf zu sorgen. Bei blauen Tönen kann die Lichtechtheit durch Zusatz von alkalischer Kupferlösung wesentlich erhöht werden. Dunkle Töne werden mit Hilfe dieser Farbstoffe seltener erzeugt; zur besseren Fixierung der Farbe ist dann ein geringer Zusatz von Albumin anzuraten. Nach dem Drucken dämpft man, wenn andere Dampffarben zugegen sind, wie üblich 1 Stunde und macht in gewohnter Weise fertig. Hat man nur direkte Farbstoffe angewendet, so kann ohne Waschen direkt appretiert werden; man muß in diesem Falle aber Tragantverdickung gebrauchen, damit die Ware bei der Appretur keine Härte aufweist. Helle Töne können durch eine einfache Mather-Platt-Passage genügend fixiert werden.

Sehr wichtig sind dagegen die direktziehenden Farbstoffe zum Pflatschen der bereits vorgedruckten Ware behufs Erzielung heller Töne: rosa, blau, grün, gelb u. s. w. Die mit etwas Tragant versetzte Farbstofflösung wird dann entweder auf der Klotzmaschine oder mittels Pflatschdruckes aufgetragen und die Farbe durch Trocknen ev. mit nachfolgender Passage durch den Mather-Platt fixiert. Nach dem Dämpfen wird direkt appretiert.

Viel wichtiger ist die Verwendung der direktziehenden Farbstoffe im Ätzdruck; hier kann man auch durch entsprechende Nachbehandlung der Färbungen genügend echte Töne erzielen, während im direkten Druck eine solche Nachbehandlung (z. B. mit Solidogen für rote Töne) schwieriger durchführbar ist.

Rosa mit Geranin.

10 g	Geranin
330 „	Wasser
50 „	Glycerin
600 „	Neutrale Stärke-Tragantverdickung
10 „	Natriumphosphat
<hr/>	
1000 g	

Rot mit Dianilrot 4B.

50 g	Dianilrot 4B
200 „	Wasser
50 „	Glycerin
600 „	Tragant-British Gum-Verdickung
50 „	Natriumphosphat
50 „	Türkischrotöl
<hr/>	
1000 g	

Hellgrün.

5 g	Diaminreinblau FF
15 „	Diaminechtgelb FF
250 „	Wasser
50 „	Glycerin
600 „	Tragantverdickung
80 „	Alkalische Kupferlösung
<hr/>	
1000 g	

IV. Küpenfarben und Schwefelfarben.

Eine große Bedeutung für den Kattundruck haben die sog. Küpenfarben erlangt, welche im Anfang des 20. Jahrhunderts eingeführt wurden und sich täglich immer weitere Anwendungsgebiete erobern. Sie verdanken diesen Erfolg ihren vorzüglichen Echtheitseigenschaften, verbunden mit Lebhaftigkeit der Farbe, so daß im Hemdenartikel vielfach die älteren Beizenfarben durch sie verdrängt wurden.

Vor 1900 kam von den Küpenfarben wohl nur der Indigo in Betracht, da das Indophenol keine dauernde Verwendung im Kattundruck gefunden hatte. Seit Aufindung des Indanthrenblau im Jahre 1902 wuchs die Anzahl der Küpenfarben sehr rasch, so daß zurzeit mehr als 100 im Handel befindlich sind, unter denen nahezu alle Töne vertreten sind.

In chemischer Hinsicht kann man sie in 3 Hauptgruppen einteilen: in die indigoiden Küpenfarbstoffe, in die Anthrachinonküpenfarbstoffe und in die Schwefelküpenfarbstoffe, welche zu den Schwefelfarbstoffen in gewisser Beziehung stehen. Es ist zu bemerken, daß die verschiedenen Gruppen sich auch in der Anwendung voneinander unterscheiden, insofern als die indigoiden Küpenfarbstoffe allgemein durch Dämpfen fixiert werden, während bei den Anthrachinonküpenfarbstoffen auch Fixierungsmethoden ohne Dämpfung in Anwendung gebracht werden können.

Übrigens bedingen auch die von den verschiedenen Farbenfabriken unter gemeinsamer Marke in den Handel gebrachten Farbstoffe eine gewisse Zusammengehörigkeit, die sich auch in der Anwendung äußert, so daß zur Besprechung der Küpenfarben folgende Einteilung zugrunde gelegt werden kann:

A. Indigoide Küpenfarbstoffe: 1. Indigo, 2. Thioindigofarbstoffe (*Kalle*), Helindonfarben (*M. L. B.*), Cibafarben (*Ciba*).

B. Anthrachinonküpenfarbstoffe: 1. Indanthrenfarben (*BASF*), 2. Algofarben (*Bayer*).

C. Schwefelküpenfarbstoffe: 1. Hydronfarben (*Cassella*), 2. Cibanonfarben (*Ciba*).

Immerhin muß bemerkt werden, daß die Einteilung keine absolute Geltung hat, da gewisse Algofarben (Algoblau CF, 3G, K, Algogrün) in die Indanthrenreihe gehören. Andere, wie die Alizarinindigo G, B, R, 3R, 7R u. s. w. nehmen in chemischer Hinsicht eine Zwischenstellung ein zwischen den indigoiden und den anthrachinoiden Küpenfarben. Auch gewisse Helindonfarben (Helindongelb 3G, Helindonblau 3GN) gehören in die Anthrachinonreihe bzw. sind gemischte Verbindungen.

Als Anhang an die Küpenfarben sollen dann die

D. Schwefelfarben

besprochen werden.

A. Indigoide Küpenfarbstoffe.

Die Küpenfarben werden in der Weise fixiert, daß man sie durch geeignete Reduktionsmittel auf dem Stoffe in die in Alkalien lösliche Reduktionsprodukte überführt, welche beim Dämpfprozeß die Faser anfärben; durch die nachfolgende Oxydation wird dann der regenerierte Farbstoff unlöslich niedergeschlagen und waschecht fixiert. Andere Fixierungsmethoden als durch Dämpfen haben sich bei den indigoiden Farben meist nicht bewährt. Die Druckfarbe ist, wie oben ausgeführt wurde, stets alkalisch; doch ist die Art und Konzentration des Alkalis wesentlich vom Farbstoffe abhängig, so daß verschiedene Gruppen unterschieden werden können:

Die eine Hauptgruppe umfaßt den Indigo und seine Homologen (Tolylindigo), die bromierten Indigo, dann die nicht substituierten Muttersubstanzen der übrigen Indigoide, das Cibarot G oder Thioindigoscharlach G, welche die Gegenwart einer relativ großen Menge von kaustischer Lauge zu ihrer völligen Fixierung in dunklen

Nuancen verlangen. Die zweite Hauptgruppe begreift die übrigen Farbstoffe, die mit weniger Lauge aufgedruckt werden können oder zu deren Fixierung schwächere Alkalien verwendet werden wie Alkalicarbonate und Sulfite.

Man kann daher die Druckverfahren für die indigoiden Farben einteilen in: 1. stark ätzalkalische Hydrosulfitdrucke; 2. stark carbonatalkalische Hydrosulfitdrucke; 3. sulfitalkalische Hydrosulfitdrucke und 4. schwach alkalische Hydrosulfitdrucke; doch ist eine strenge Abgrenzung kaum möglich, da das Druckverfahren nicht nur vom Farbstoffe, sondern auch von der Tiefe des Druckes abhängig ist.

Als Reduktionsmittel in der Druckfarbe dienen vor allem Hydrosulfit bzw. die beständigen Hydrosulfite (Rongalit C, Hydrosulfit NF, Hyraldit u. s. w., mitunter unter Zusatz von Anthrachinonpaste als Katalysator), seltener Dextrin und Traubenzucker. Von der Druckfarbe getrennt wird hauptsächlich Glykose bzw. Maltose gebraucht, indem man den Stoff mit diesen reduzierenden Zuckerarten vorher präpariert und dann die alkalische Farbe aufdruckt; doch dient dieses Verfahren wohl nur für Indigo. Der bedruckte Stoff wird im luftreien Dämpfapparat (Mather-Platt) einige Minuten gedämpft, wobei der Farbstoff, wie oben ausgeführt, reduziert wird, sich auflöst und auf die Faser zieht. Durch nachfolgendes Spülen, Chromieren (in einigen Fällen auch Chloren), seltener durch längeres Verhängen nach dem Dämpfen und Spülen wird der Farbstoff oxydiert. Wichtig ist außerdem ein heißes Seifen nach dem Waschen, durch welches in den meisten Fällen erst der endgültige, reine Farbton erhalten wird.

Indigo. Der Indigodampfdruck erfolgt entweder nach dem Glykoseverfahren (SCHLIEPER und BAUM) oder nach dem Hydrosulfitverfahren (*M. L. B., D. R. P.* 173878).

Beim Glykosedruck wird der weiße Stoff in einer Lösung von 200–300 g Glykose pro l (10° Bé) geklotzt, dann getrocknet. Die Druckfarbe enthält den fein verteilten Indigo und starkes Alkali. Nach dem Drucken wird getrocknet und im Indigoschnelldämpferapparat 30–60 Sekunden mit feuchtem, luftfreiem Dampf gedämpft. Die bedruckten Stellen sollen gelbbraun aus dem Apparat kommen; zur Oxydation wird am besten im breiten Zustande in fließendem Wasser gewaschen, dann im Strang und schließlich getrocknet.

Die Zusammensetzung der Druckfarben möge aus folgenden Vorschriften ersehen werden:

	Mittelblau	Dunkelblau	Alkalische Verdickung
Alkalische Verdickung	800 g	750 g	—
Natronlauge 22° Bé.	125 "	100 "	100 g British Gum in Pulver
Indigo 20%	75 "	150 "	900 " Natronlauge 40° Bé.
	1000 g	1000 g	1000 g

Die Ausführung des Glykosedrucks erfordert große Erfahrung und genaue Einhaltung der Dämpfbedingungen. Eine wesentliche Vereinfachung des Glykosedrucks kann erreicht werden, wenn die Glykose in die Druckfarbe hineingegeben wird, was unter bestimmten Bedingungen durchführbar ist (SCHMIDLIN, TRIAPKIN, DATHE). Auch ohne Reduktionsmittel können Indigodrucke erhalten werden unter Ausnutzung der Reduktionskraft der Verdickung bzw. des Gewebes; doch sind die so erhaltenen Resultate unsicher im Ausfall.

Einfacher ist der Hydrosulfitdruck, bei dem die Präparation mit Glykose wegfällt.

Die Druckfarbe enthält den Indigo, sowie Formaldehydsulfoxylat (Hydrosulfit NF); sie muß zur genügenden Fixierung des Farbstoffs stark ätzalkalisch gehalten werden. Man druckt auf Weiß, trocknet nicht zu scharf und dampft 2–3 Minuten im luftfreien Dämpfer mit starkem, feuchtem Dampf bei 100–102°. Die Entwicklung der Farbe nach dem Dämpfen erfolgt wie beim Glykosedruck am besten in fließendem Wasser. Will man die stark alkalischen Farben vermeiden, so kann man allerdings unter ungenügender Ausnutzung des Farbstoffs auch den Indigo nur mit Hydrosulfit und British Gum-Verdickung ausdrucken und durch Dämpfen fixieren.

Nach W. EILERS kann Indigo als Indigograu tixiert werden, wenn man ihn in feinverteiltem Zustand mit ölhaltiger Verdickung aufdruckt. Zur Entwicklung der Töne ist ein längeres Dämpfen am besten unter Druck nötig.

Dampfindigoblau.

60 g	Hydrosulfit NF konz.
40 "	heißes Wasser
650 "	alkalische British Gum-Verdickung
100 "	Natronlauge 40° Bé.
150 "	Indigo 20%
<hr/>	
1000 g	

Neutrale Indigodruckfarbe.

75 g	Indigo 20%
600 "	British Gum-Verdickung 1000:1000
100 "	Hydrosulfit NF konz.
225 "	Wasser
<hr/>	
1000 g	

Indigograu (Elben).

100 g	Indigo 20%
100 "	Olivenöl
800 "	neutrale Verdickung
<hr/>	
1000 g	

Thioindigofarben, Helindonfarben, Cibafarben. In ähnlicher Weise wie der alkalische Indigodruck mit Hydrosulfit, erfolgt der Druck der meisten Thioindigofarben, Helindonfarben und Cibafarben. Die Druckfarbe besteht aus British Gum-Verdickung, dem Farbstoffe in Teigform, starker Natronlauge und Hydrosulfit NF. Die Entwicklung erfolgt im luftfreien Dämpfer bei 102–105°; hierauf folgt Nachbehandlung durch Spülen. Meist wird dann noch kochend geseift; in gewissen Fällen ist auch eine Entwicklung mit Chlorkalk empfehlenswert.

Die Zusammensetzung der Druckfarbe hängt nicht nur von der Tiefe des Tones ab, die zu erzielen ist, sondern auch vom Farbstoff. Es kommen daher, wie vorhin schon ausgeführt, Ätzalkalien, Carbonate bzw. Sulfite in wechselnden Mengen zur Verwendung; auch die Menge Reduktionsmittel hängt vom Farbstoffe ab; so verlangen gewisse bromierte Indigo (z. B. Indigo R; *M. L. B.*) weniger Hydrosulfit als Indigo. Die erste Gruppe der indigoiden Farben verlangt stark alkalische Farben, sei es Ätzkali oder Alkalicarbonat.

Nach diesem Verfahren können die folgenden Kufenfarbstoffe gedruckt werden: Thioindigorot B = Helindonrot BG = Küpenrot B; Thioindigoscharlach R = Helindonscharlach R; das Cibarot G = Thioindigoscharlach G.

Thioindigorot.

100 g	Thioindigorot B in Teig
300 "	British Gum-Verdickung 1:1
550 "	Natronlauge 45° Bé.
50 "	Hydrosulfit NF konz.
<hr/>	
1000 g	

Thioindigoscharlach.

200 g	Thioindigoscharlach in Teig
200 "	British Gum-Verdickung 1:1
550 "	Natronlauge 45° Bé.
50 "	Hydrosulfit NF konz.
<hr/>	
1000 g	

Cibafarben.

200 g	Cibafarbstoff in Teig
470 "	Dextrin-Gummiverdickung
60 "	Glycerin
150 "	Pottasche
120 "	Hydrosulfit NF konz.
<hr/>	
1000 g	

Bei der zweiten Gruppe der indigoiden Küpenfarben muß bedeutend weniger Alkali verwendet werden; es dienen außerdem meist Sulfit und Glycerin zur Herstellung der Druckfarben. Die Anwendung wenig alkalischer Druckfarben verlangen unter anderem die folgenden Farbstoffe: Thioindigorot 3B = Helindonrot 3B; Thioindigorot BG = Helindonrot B; Thioindigoorange R = Helindonorange R, die verschiedenen Helindonbraun G, 3R, 5R, sowie die entsprechenden Thioindigobraun, die Thioindigoviolett, Thioindigograu, Thioindigogrün sowie die entsprechenden Helindonmarken, Cibamarken und die höher halogenierten Indigo.

Beim Ansatz der Farben wird der Farbstoff reduziert, wenn dessen Leukoverbindung im zugesetzten Alkali löslich ist; sonst erfolgt die Reduktion erst beim Dämpfen auf der Faser. Auch hier wird die Zusammensetzung der Druckfarbe innerhalb gewisser Grenzen sich verändern können, so daß die folgenden Beispiele nur zur allgemeinen Orientierung dienen sollen.

Thioindigoorange R.

200 g	Thioindigoorange R in Teig
50 "	Natronlauge 40° Bé.
30 "	Hydrosulfit NF konz.
250 "	British Gum-Verdickung 1:1
50 "	Glycerin
	auf 60° erwärmen bis reduziert, dann
50 "	Hydrosulfit NF konz.
250 "	Wasser
120 "	Kaliumsulfid 45°
<hr/>	
1000 g	

Helindonblau 3GN.

120 g	Helindonblau 3GN
50 "	Glycerin
300 "	British Gum-Verdickung 1:1
445 "	Wasser
20 "	Pottasche
40 "	Hydrosulfit konz. pulv.
25 "	Olivenöl
<hr/>	
1000 g	

Dann sei erwähnt, daß auch die bereits zu den Anthrachinonfarbstoffen gehörenden Farben, wie Helindonblau 3GN = Thioindigoblau 2GD, sowie Helindongelb 3G = Thioindigogelb 3G nach diesem Verfahren befestigt werden können. Einige dieser Farben, wie die Alizarinindigo G, 3R, 5R, 7R, geben, mit neutraler Verdickung, Rongalit und Chromacetat aufgedruckt, sehr echte graue Töne (vgl. Indigograu).

B. Anthrachinonküpenfarben.

Viele Anthrachinonküpenfarbstoffe können, wie die indigoiden Küpenfarben, gedruckt und gedämpft werden; doch ist die unmittelbare Aufeinanderfolge der Dämpfoperation und des Ausfertigens nach dem Aufdrucken notwendig, da sonst Ungleichmäßigkeiten auftreten können. Statt Rongalit C kann auch Zinnoxidulpaste als Reduktionsmittel benutzt werden.

Nach diesem Verfahren kann eine größere Anzahl der als Indanthrenfarben bekannten Küpenfarben bedruckt und fixiert werden. Die Druckfarben ohne kaustisches Alkali ergeben nur hellere Töne; doch können für einige Farbstoffe auch sodaalkalische Druckfarben gebraucht werden. Nach dem Drucken werden die Stücke 5–7 Minuten im luftfreien Mather-Platt gedämpft; dann wird gewaschen, abgesäuert und kochend geseift.

Dunkelblau.

200 g	Indanthrenblau S in Teig
80 "	Zinnoxidul Teig 50%
50 "	Glycerin
670 "	alkalische Verdickung
<hr/>	
1000 g	

Alkalische Verdickung.

320 g	Dextrinverdickung 600:400
340 "	Gummiverdickung 1:1
1000 "	Natronlauge 45° Bé
<hr/>	
1660 g	

Mittelviolet.

100 g	Indanthrenviolet R in Teig
40 "	Rongalit C
50 "	Glycerin
700 "	alkalische Verdickung
110 "	Gummidextrinverdickung
<hr/>	
1000 g	

Indanthrengelb.

100 g	Indanthrengelb R
900 "	Sodaverdickung
<hr/>	
1000 g	

Sodaverdickung.

100 g	calcinierte Soda
285 "	Wasser
365 "	British Gum-Verdickung
100 "	Glycerin
50 "	Zinnoxidul in Teig 50%
100 "	alkoholische β -Naphthollösung 3:7
<hr/>	
1000 g	

Die Fixierung der Indanthrenfarben kann aber auch ohne Dämpfprozeß erfolgen, indem man eine Druckfarbe herstellt, die aus Gummiverdickung, Farbstoff, Eisenvitriol, Zinnsalz und Weinsäure besteht.

Farbstoff in Teig	200	150	100	50
Eisenvitriol	120	90	60	30
Zinnsalz	20	15	10	5
Weinsäure	100	100	100	50
Gummiverdickung 1:1	560	645	730	865
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1000	1000	1000	1000

Der bedruckte Stoff passiert auf einer Continuebreitmaschine innerhalb 20–30 Sekunden ein 70–80° warmes Bad von Natronlauge (19–20° Bé), dem, um das Anfarben des Weiß zu verhindern, pro 100 l 1–10 l Brauneisteig (15%) zugesetzt sind. Nach einer zweiten, ebenso starken, aber kalten Natronpassage wird gut gespült, in verdünnte 2–3 gradige Schwefelsäure eingelegt, um das Eisen zu entfernen, dann gut aufgewaschen, kochend geseift und getrocknet. In Fabriken, welche eine Dämpfeinrichtung besitzen, wird im allgemeinen das erste Verfahren vorgezogen, während das zweite Verfahren zum Teil an Stelle des Indigosalzentwicklungsverfahrens getreten ist.

Eine zweite Klasse der Anthrachinonfarbstoffe sind die Algolfarben, welche meistens acylierte Amino-, Aminoxy- oder Diaminoanthrachinone darstellen und daher eine gewisse Alkalienempfindlichkeit aufweisen. Die Druckfarbe darf daher nicht zu alkalisch gehalten werden, und es wird von *Bayer* folgende Vorschrift empfohlen, die natürlich einige Änderungen zuläßt.

Druckvorschrift für Agolfarben.		Verdickung GS.
A. {	150–200 g Algolfarbstoff in Teig	240 g Industriegummi 1:5 oder
	80 „ Glycerin	Senegalummi 1:2
	180–130 „ Wasser	593 „ Wasser
	400 „ Verdickung GS	167 „ Weizenstärke
	40 „ Natronlauge 50° Bé.	1000 g
28 „ Hydrosulfit konz. Pulver		
nach 1/2 Stunde		
rührt man:		
B. {	70 g Rongalit C ein, später	
	60 „ Natriumbicarbonat	

Bei der Herstellung der Farben ist zu beachten, daß der mit *A* bezeichnete Teil der Druckvorschrift eine vollständige Lösung der Farbstoffe bewirkt; durch Zugabe von *B* wird das Alkali dann abgestumpft.

Die Abstumpfung der Lauge in der Druckfarbe kann außer durch Bicarbonate auch mittels Tonerdehydrats, Tonerdeacetats, Borsäure, Bisulfats u. s. w. erfolgen, wobei der Farbstoff äußerst fein ausfällt (*D. R. P.* 263419, *Bayer*).

Nach dem Drucken wird getrocknet, dann 6 Minuten im luftfreien Dämpfer mit kräftigem Dampf bei 100–102° gedämpft. Hierauf wird bei 40–50° breit durch ein Bad gezogen, welches mit 2 g Kaliumbichromat und 6 g Essigsäure (6° Bé.) pro l angesetzt ist, gespült, gemalt und schließlich kochend geseift.

C. Hydronfarben, Cibanonfarben.

Diese schwefelhaltigen Küpenfarbstoffe können in der Anwendung an die bereits besprochenen Farben angeschlossen werden.

Zu bemerken ist, daß die Hydronfarben mit Soda aufgedruckt werden.

Hydronblau G und R in Teig.

280–220 g heißes Wasser
100 „ Glycerin
20–30 „ calcinierte Soda bei 50°
40–100 „ Farbstoff eingerührt
60–150 „ Hyraldit extra 1:1
500–400 „ neutrale Stärke-British Gum-
Verdickung
1000 g

Hydronviolett B in Teig.

20–50 g Hydronviolett B in Teig 40%
40 „ Glycerin
345–245 „ heißes Wasser
20–30 „ calcinierte Soda
40–60 „ Traubenzucker
20–50 „ Solutionssalz B ¹
15–25 „ Hyraldit C extra
500 „ Stärketragantverdickung
1000 g

Die Entwicklung erfolgt im luftfreien Dämpfer bei 100–102°, dann wird bei den blauen Farbstoffen durch ein schwach saures Kaliumbichromatbad (2–3 g Bichromat und 5 ccm Schwefelsäure pro l) passiert, gewaschen, geseift und getrocknet.

Während aber die Hydronfarben wohl meist schwefelhaltige Carbazolderivate darstellen, sind die Cibanonfarben schwefelhaltige Anthrachinonderivate unbekannter Konstitution, für die sich stark alkalische Druckfarben als vorteilhaft erwiesen haben. Die Zusammensetzung der Druckfarben kann aus den folgenden Rezepten ersehen werden:

¹ Solutionssalz B ist benzylsulfosaures Natrium; seine Zugabe ergibt bedeutend sattere Töne.

Farbstoff in Teig	50	100	200	Alkalische Verdickung.
Alkalische Verdickung	600	600	600	350 g British Gum
Glycerin	100	100	100	250 „ Wasser
Natriumhydrosulfit, Pulver	20	30	50	400 „ Natronlauge 36° Bé.
Wasser	105	50	—	1000 g
erwärmen, dann abkühlen, bei 50°:				
Hydrosulfit NF konz.	25	40	50	
British Gum 1:1	100	80	—	
	1000	1000	1000	

Die Entwicklung erfolgt wie üblich im luftfreien Mather-Platt mit feuchtem Dampf bei 100–102°; hierauf wird gut gespült und kochend geseift.

Ein für alle Küpenfarben anwendbares Druckverfahren soll das von CHARTSCHEFF ausgearbeitete sein, welches auch für Schwefelfarben Verwendung finden kann (*Färb. Ztg.* 1913, 254). Es beruht auf der Verwendung des Einwirkungsprodukts von Schwefelnatrium auf Bisulfitformaldehyd, welches als grauweißer Teig (50%) in den Handel kommt. Die Reduktionswirkung ist milder als mit Hydrosulfit; der Aufdruck erfolgt wie hier im alkalischen Medium. Die Zusammensetzung der Druckfarbe ist z. B. folgende:

Thioindigorot (CHARTSCHEFF).

50 g Thioindigo B Pulver
 70 „ Glycerin
 200 „ Natronlauge 40° Bé.
 525 „ Verdickung
 150 „ Reduktionspaste 50%

Die Entwicklung der Drucke erfolgt wie üblich im luftfreien Dämpfer; dann folgt Absäuern, Chromieren und Waschen.

D. Schwefelfarben.

Die Schwefelfarben haben sich erst verhältnismäßig spät in die Druckerei eingeführt. Ursprünglich besaßen sie den Übelstand, infolge ihres Gehaltes an Schwefelnatrium die Druckwalzen zu schwärzen und anzugreifen, was durch Verwendung entsprechend gereinigter Marken (D-Marken) verhindert bzw. durch Zugabe von Sulfiten oder Bisulfiten zur Druckfarbe behoben werden kann. Allerdings erzielt man bei dunklen Farben eine genügende Fixierung nur mittels stark alkalischer Farben, was besonders bei schweren Deckern nicht ohne Übelstände zu erreichen ist (Mitläufer und Untertücher). Für Passerfarben (Hemdenartikel) sind sie vollständig von den Küpenfarben verdrängt worden; auch für bödige Ware haben sie sich nur vorübergehend eingeführt. Die Wasch- und Lichtehtheit der erzielten Töne ist meistens gut, nur die Chlorechtheit läßt mit wenigen Ausnahmen sehr zu wünschen übrig.

Die Schwefelfarben werden im Druck ähnlich den Küpenfarben fixiert. Durch Reduktion mit Glykose, Hydrosulfit in Pulver oder mittels haltbarer Hydrosulfitpräparate (Hydrosulfit NF, Rongalit u. s. w.) führt man sie in die Leukoprodukte über, die bei Gegenwart von Alkali beim Dämpfen fixiert werden. Für dunkle Farben ist Ätzalkali kaum zu entbehren; für helle Töne kann auch Carbonat gebraucht werden. Glycerin ist in der Druckfarbe zur besseren Ausnutzung des Farbstoffs vorteilhaft; ein Kaolinzusatz verhindert das leicht eintretende Ausfließen der alkalischen Druckfarben beim Dämpfen. Das Dämpfen der nicht zu scharf getrockneten Ware erfolgt im luftfreien Mather-Platt bei 100–102° mit kräftigem, feuchtem Dampf, je nach Tiefe durch 1–2malige Passage. Die Ware geht hierauf breit durch verdünnte Schwefelsäure bei 50°; man wäscht dann und seift.

Von *t. Meer* werden gereinigte Schwefelfarben in Pastenform unter dem Namen Auronalfarben in den Handel gebracht. Die Herstellung der Farbe erfolgt

(D. R. P. 184200) durch Anteigen mit hellgebrannter Stärkeverdickung unter Zusatz von Soda (etwa 100 g pro l). Die Druckfarbe ist im Gegensatz zur alkalischen Druckfarbe längere Zeit haltbar; dagegen verlangen die Drucke längeres Dämpfen ($\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde). Nachher wird in kaltem Wasser gewaschen.

Von CHARTSCHEFF ist zum Aufdruck der Schwefelfarben das Einwirkungsprodukt von Schwefelnatrium auf Bisulfitformaldehyd empfohlen worden; das Verfahren entspricht dem bereits bei den Küpenfarben erwähnten Verfahren. Es hat sich aus dem D. R. P. 168598 entwickelt, in welchem der Aufdruck von Schwefelfarben mittels der Doppelverbindung von Schwefelalkali und Formaldehyd empfohlen wird. In dieser Verbindung ist das Schwefelalkali als solches gewissermaßen latent und wird erst beim Dämpfen der alkalischen Farbe wirksam. Es tritt allerdings durch das Alkali mit der Zeit dennoch Zersetzung der Doppelbindung ein, so daß die länger gestandene Druckfarbe infolge des gebildeten Schwefelalkalis die Walzen später doch schwärzt.

Ein dem Verfahren von *t. Meer* entsprechendes Druckverfahren (D. R. P. 148964) besteht darin, die aus schwefelalkalischen Lösungen mit Säure ausgefällten freien Farbstoffe mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat sowie etwas Thiosulfat aufzudrucken und dann zu dämpfen. Im Dampfe bildet sich Schwefelalkali, welches die Farbe löst, so daß sie in das Gewebe eindringen kann. Die in Pastenform gebrachten Schwefelfarben kamen einige Zeit unter dem Namen Universalfarben in den Handel.

Auch an weiteren Vorschlägen zum Aufdruck für Schwefelfarben hat es nicht gefehlt; doch würde eine ausführlichere Erläuterung derselben keineswegs ihrer Bedeutung entsprechen (vgl. *Friedländer* 7, 570; 8, 831).

Auronaldruckschwarz.

200 g	Auronaldruckschwarzpaste 4 B
120 "	calcinierte Soda
280 "	gebrannte Stärke
400 "	Wasser
<hr/>	
1000 g	

Immedialdirektblau.

50 g	Immedialdirektblau B
50 "	Schwefelnatrium
50 "	Wasser
100 "	Formaldehyd 35%
100 "	Pottasche
15 "	Kaliumsulfid 25° Bé.
100 "	Wasser
535 "	Verdickung
<hr/>	
1000 g	

Thiogenschwarz.

80 g	Thiogenschwarz MD konz.
50 "	Glycerin
105 "	Wasser
75 "	Kaolinteig 1:1
50 "	Natronlauge 40° Bé.
40 "	Hydrosulfid NF 1:1
600 "	alkalische Verdickung
<hr/>	
1000 g	

Universalblau.

100 g	Universalblau (= Katigenindigo- blau) in Teig
500 "	Tragantschleim
200 "	Natriumbicarbonat
100 "	Natriumthiosulfat
100 "	Wasser
<hr/>	
1000 g	

Auronaldruckschwarz.

100 g	Auronaldruckschwarz B für Druck
25 "	Schwefel, gefällt
150 "	Kaliumcarbonat
125 "	Wasser
500 "	Tragantschleim 50:1000
100 "	Gummiwasser 1000:1000
<hr/>	
1000 g	

Alkalische Verdickung.

125 g	British Gum
875 "	Natronlauge 40° Bé. auf 70° erwärmen
<hr/>	
1000 g	

V. Oxydationsfarben.

Anilinschwarz. Eine der wichtigsten Farben für den Kattundruck ist das Anilinschwarz, welches von Anilin ausgehend mit einfachen Hilfsmitteln ein schönes, echtes Schwarz von billigem Gestehungspreis zu erzeugen gestattet. Das Prinzip

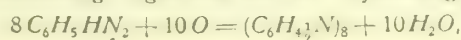
der Anilinschwarzerzeugung beruht darauf, daß ein Anilinsalz bei Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers durch ein Oxydationsmittel auf der Faser zum unlöslichen Farbstoff oxydiert wird, welcher auf der Faser festhaften bleibt (vgl. Anilinschwarz, Bd. I, 447). Man unterscheidet beim Oxydationsprozeß bekanntlich verschiedene Stufen; zunächst entsteht sog. Emeraldin, welches bei weiterer Oxydation in Nigranilin übergeht. Beide sind noch vergrünlich, können aber durch geeignete Nachbehandlung in sog. unvergrünliches Schwarz umgewandelt werden. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich auch sofort die unvergrünliche Stufe in einer Operation erzielen.

Der Hauptübelstand der Anilinschwarz ist neben der Vergrünlichkeit der unvermeidliche Faserangriff, der sich allerdings durch geeignete Zusammensetzung der Farbe verringern, aber nicht ganz beseitigen läßt. Ferner besitzt das Anilinschwarz auch bei mehrfarbigen Mustern den Übelstand, infolge seiner Acidität angrenzende basische oder Beizenfarbstoffe zu verändern und deren Entwicklung zu verhindern. Es kann daher in gewissen Farbenzusammenstellungen nicht gebraucht werden und muß durch Lackschwarz oder Blauholz ersetzt werden. Man kann mitunter auch so verfahren, daß man beim Zusammendrucken von Anilinschwarz mit bunten Farben die Entwicklung des Anilinschwarz durch kurzes Dämpfen im Mather-Platt bewirkt; dann gibt man eine Ammoniakpassage, um die Säure abzustumpfen, und entwickelt hierauf die Dampffarben in bekannter Weise durch einstündiges Dämpfen. Weiter kann Anilinschwarz auf alkalischer Grundierung (β -Naphtholpräparation) meistens nicht gebraucht werden bzw. muß die Farbe besonders sauer zur Entwicklung gehalten werden (WENGRAF und ZEIDLER, *D. R. P.* 223404, 224384) oder durch Zusatz von p-Phenylendiamin leichter oxydabel gemacht werden.

Für die Schwarzerzeugung gebraucht man reines Anilin (Anilin für Blau), welches die blumigsten Schwarz ergibt, in Salzform u. zw. vielfach als leicht lösliches salzsaures Salz. Da dieses stets sauer ist, wird es zweckmäßig in der Druckfarbe durch Zusatz von Anilinöl neutralisiert. Natürlich können auch andere Salze Verwendung finden, sowohl Salze mit anorganischen wie mit organischen Säuren, und es sind auch die verschiedensten Säuren zur Verwendung gekommen, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure u. s. w. Die billige Schwefelsäure eignet sich wenig für Druckzwecke infolge der Schwerlöslichkeit des Anilinsulfats. Doch ist zu bemerken, daß Salze mit schwachen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Weinsäure u. s. w.) stets einer gewissen Menge Mineralsäure bedürfen, damit die Entwicklung eintritt.

Als Oxydationsmittel dient fast ausschließlich das leicht lösliche Natriumchlorat, welches das früher gebrauchte, schwer lösliche Kaliumsalz wohl überall ersetzt hat. Ein Anilinsalz, mit Natriumchlorat aufgedruckt, ergibt kein Schwarz; es muß noch eine dritte Substanz vorhanden sein, welche die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielt und den Oxydationsprozeß vermittelt. Als solche Sauerstoffüberträger haben sich besonders bewährt: Schwefelkupfer, Bleichromat, Vanadiumchlorid und Ferrocyanalkalium. Man unterscheidet in der Technik daher Schwefelkupferschwarz, Bleichromatschwarz, Vanadiumschwarz und Ferrocyananschwarz.

Was die Zusammensetzung einer Druckfarbe anbelangt, so gelten folgende Erfahrungen. Für ein mittleres Schwarz braucht man etwa 80–100 g Anilin in Salzform pro kg Druckfarbe, doch kann die Menge bei feinen Mustern bis auf 120–150 g erhöht werden. Vielfach benutzt man, wie schon oben erwähnt wurde, das salzsaure Salz unter Zusatz von freiem Anilin; doch können auch andere Salze Verwendung finden. Die Chloratmenge ergibt sich aus der Oxydationsgleichung:



so daß etwa 30–40 g Natriumchlorat pro kg Druckfarbe zu verwenden sind. Für den Sauerstoffüberträger gelten folgende Erfahrungen.

Beim Ferrocyan-schwarz ist das Ferrocyan-kalium so zu bemessen, daß die zugefügte Menge zur Abstumpfung der Salzsäure nahezu ausreicht, durch Doppelumsetzung sich also Ferrocyananilin und Chlorkalium bilden können. Ein solches Schwarz wird also pro kg Druckfarbe etwa 100 g Anilinsalz (± 5 bis 10 g Anilin), 25–30 g Natriumchlorat und 50–60 g gelbes Blutlaugensalz enthalten. Die Druckfarbe ist gut haltbar und druckt sich, da alle Salze gelöst sind, gut. Die Entwicklung erfolgt nur beim Dämpfen im Mather-Platt, zweckmäßig durch zweimalige Passage bei 100°, die je 2 Minuten dauert. Die schwarzgrün aus der Dämpfe kommende Ware wird mit einer Lösung von 5 g Bichromat im l bei 50° chromiert, ev. unter Sodazusatz, dann gewaschen und geseift.

Das Ferrocyan-schwarz dient vielfach für schwere Muster und Decker. In Verbindung mit anderen Farben muß nach der Entwicklung im Mather-Platt eine Ammoniakpassage gegeben werden; es kann dann auch einstündig gedämpft werden. Die oben gegebene Vorschrift kann in verschiedenen Richtungen abgeändert werden.

So kann das Ferrocyananilin aus Ferrocyanwasserstoffsäure (aus Ferrocyan-kalium und Wein-säure) und Anilin oder billiger aus salzsäurem Anilin und Ferrocyan-kalium speziell hergestellt werden; ein schönes blumiges Schwarz ergibt auch die Verwendung von Ferrocyanammonium (KERTESZ).

Das Schwefelkupferschwarz besteht aus Verdickung (Stärke, Stärke-Tragant, Stärke-geöhrante Stärke), 10% Anilinsalz, Chlorat im nötigen Verhältnis (3%) und etwa 5% Schwefelkupfer in Teig. Öfters ist auch ein Gehalt von Chlorammonium als hygroskopisch wirkender Substanz sowie als Säure üblich. Die Einführung des unlöslichen Schwefelkupfers verdankt man LAUTH, da natürlich lösliche Kupfersalze infolge des Angriffs der Stahlraket keine Verwendung finden können. Es tritt übrigens leicht ein, daß die ausgeschärften Farben infolge der Oxydation bei einigem Stehen sich schwer drucken; ein Zusatz von 3 g Rhodan-kalium pro kg Druckfarbe hilft dann ab. Im allgemeinen ist es empfehlenswert, die Farbe erst bei Gebrauch fertigzustellen.

Die Zusammensetzung der Druckfarbe richtet sich übrigens vielfach nach örtlichen Bedingungen; so kann der Gehalt des Chlorammoniums von den klimatischen Verhältnissen beeinflusst werden. Die Konzentration der Druckfarbe hängt wesentlich ab von der Ware, dem Muster, der Gravüre u. s. w. und muß diesen verschiedenen Faktoren entsprechend angepaßt werden. Es darf hierbei auch nicht unerwähnt bleiben, daß beim Coupiert eines Anilinschwarz nicht reine Verdickung gebraucht werden kann, sondern eine solche, die Chlorat und Chlorammonium enthält.

Schwefelkupferschwarz wird, da es scharf steht, vielfach für feine Muster gebraucht, doch kann es bei entsprechender Abschwächung auch für Decker dienen (z. B. auf Türkischrot). Die Entwicklung erfolgt zweckmäßig durch Verhängen in der Warmhänge; sie kann allerdings auch durch kurzes Dämpfen im Mather-Platt erreicht werden, wobei es wegen des Angriffs der Faser anzuraten ist, nicht über 80° zu steigen. Wird es mit Dampf-farben kombiniert, so ist eine Neutralisation mittels Ammoniakdampfes vor dem Ausdämpfen unbedingt geboten.

In der Zusammensetzung entspricht dem Schwefelkupferschwarz das Vanadiumschwarz, in welchem als Sauerstoffüberträger Vanadiumchlorid (VOCl_2) gebraucht wird. Man stellt dieses her, indem man Ammoniumvanadat in salzsaurer Lösung mit Glycerin oder Natriumbisulfid zum blauen Chlorid reduziert. Vielfach arbeitet man so, daß 1 g Ammoniumvanadat im l enthalten ist; diese Menge genügt, um etwa 1 kg Anilin zu oxydieren. Im übrigen entspricht die Zusammensetzung der Vanad-druckfarbe dem Kupferschwarz; es gelten also auch bei diesem die früher gemachten allgemeinen Bemerkungen.

Die Anwendung des Vanadiumschwarz ist eine ähnliche wie die des Kupferschwarz; man wird es unter anderem auch in Verbindung mit Alizarinrot und -rosa benutzen, da außer Vanadium keine Metalle vorhanden sind, welche die Begleitfarben trüben könnten. Die Entwicklung kann durch Verhängen oder kurzes Dämpfen bei 80° im Mather-Platt erfolgen.

Endlich kann die Entwicklung des Anilinschwarz auch durch Bleichromat bewirkt werden; man erhält dann das Bleichromatschwarz, welches in seiner Zusammensetzung dem Schwefelkupfer- und Vanadiumschwarz entspricht. Das Bleichromat dient hierbei nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch in wirksamer Weise zur Neutralisation der bei der Oxydation frei werdenden Säure.

Das Bleichromatschwarz ist unvergrünlich; ferner steht es sehr scharf sowohl im Druck wie bei der Entwicklung, so daß es für feine Muster in Betracht kommt. Dagegen zeigt es den Uebelstand, etwas bräunlich zu sein, und neigt unter Umständen infolge seines Gehaltes an unlöslichem Chromblei leicht zum Einsitzen in die Gravüre. Man muß es dann mit der Bürste drucken, was nicht ohne Uebelstände erfolgt. Die Entwicklung des Schwarz erfolgt im Mather-Platt bei 90°.

Die eben besprochenen Schwarz erfahren nach der Entwicklung in der Hänge oder durch Dämpfen eine Sodapassage mit 5 g Soda bei 60°; dann werden sie gründlich geseift.

Außer den eben besprochenen Schwarzdruckfarben sind natürlich noch andere zusammengesetzte Farben denkbar. Im GREENSchen Schwarz (D. R. P. 204514; 208518) wird die Oxydation durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von p-Phenylendiamin bewirkt; doch hat sich diese Ausführungsform bis jetzt nur ganz vereinzelt eingeführt. Dagegen werden Schwarz unter Zusatz von p-Phenylendiamin auf Rotböden, dann auch auf naphtholierte Ware gedruckt. Mit Ausnahme des Chromatschwarz dürfte keines der erzeugten Schwarz vollkommen unvergrünlich sein. Für viele Verwendungszwecke ist die erzielte Echtheit genügend; man kann sonst auch statt des gewöhnlichen Anilinsalzes das Anilinsalz unvergrünlich (Griesheim), ein stark m-Toluidin-

haltiges Produkt, gebrauchen. Für das Prussiatdampfschwarz läßt sich dieses Salz nicht verwenden, da es von Blutlaugensalz ausgefällt wird. Will man Prussiatdampfschwarz unvergrünlich machen, so kann das fertige Schwarz mit Aluminiumchlorat unter Zusatz von Ferricyankalium geklotzt und dann gedämpft werden. Doch stellt sich diese nachträgliche Operation natürlich ziemlich teuer, so daß sie wohl seltener durchgeführt wird.

Das Anilinschwarz wird übrigens nicht nur auf Weiß gedruckt, sondern vielfach auch auf bereits gefärbte Böden, Pararot und Alizarinrot, direktziehende Farben u. s. w. Andererseits kann man auch nach Vordruck des Anilinschwarz die Ware ausfärben, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Bildung von Hydrocellulose bei der Schwarzentwicklung in der Färberei störend wirken kann. Ferner benutzt man Anilinschwarz weiter in Verbindung mit Metallbeizen und Tanninbeizen; eine weitere wichtige Verwendung ist die Erzeugung von Weiß- und Buntreserven unter bedrucktem und geklotztem Schwarz. Diese Verfahren sollen an späterer Stelle ausführlich erläutert werden.

Als Anilinschwarzlack wird das Anilinschwarz auch in Substanz hergestellt; die Lackfarbe wird mittels Albumin fixiert und dient als Konturfarbe bei säureempfindlichen Farben bzw. auf Böden. Wichtig ist diese Schwarzdruckfarbe auch für den Futterstoffartikel (vgl. Albuminfarben).

Vorschriften für Anilinschwarz.

Ferrocyanidampfschwarz.

720 g Stärke-Tragantverdickung
50 " gelbes Blutlaugensalz
30 " Natriumchlorat
95 " Anilinsalz
5 " Anilinöl
100 " Wasser

1000 g

Anilinoxydationskupferschwarz.

80 g Weizenstärke
65 " gebrannte Stärke
580 " Wasser
35 " Natriumchlorat
95 " Anilinsalz
5 " Anilinöl
100 " Wasser; vor dem Drucken
40 " Schwefelkupferfeig

1000 g

Bleichromatschwarz.

60 g Weizenstärke
545 " Wasser
125 " Chromgelb 40% Teig
100 " Salmiak
25 " Natriumchlorat
125 " Anilinsalz
20 " Schwefelkupfer (Teig)

1000 g

Vanadiumlösung 1:1000.

10 g Ammoniumvanadat
100 " Salzsäure
100 " Wasser
10 " Glycerin

erhitzen bis blau, dann verdünnen auf 10 l

Vanadiumschwarz.

100 g Weizenstärke
630 " Wasser
35 " Natriumchlorat, kalt
80 " Anilinsalz
15 " Anilinöl
130 " Wasser
10 " Vanadlösung 1:1000

1000 g

Schwefelkupfer in Teig.

24 kg Kupfervitriol in
200 l Wasser
12,5 kg Schwefelnatrium in
50 l Wasser

zusammengießen, dann abfiltrieren und
auswaschen

Chromgelb in Teig.

10 kg Natriumbichromat
30 l Wasser
30 kg Bleizucker
30 l Wasser

zusammengießen, abfiltrieren und mit heißem
Wasser auswaschen

Aluminiumchlorat zum Unvergrünlichmachen.

40 g Aluminiumsulfat
25 " Kaliumchlorat
3 " Ferricyankalium

Diphenylschwarz. Zur Erzeugung von unvergrünlichem Schwarz kann auch Diphenylschwarzbase I (M. L. B.), d. i. p-Aminodiphenylamin, Verwendung finden,

welches außerdem den Vorteil hat, die Faser kaum anzugreifen, da es fast ohne Mineralsäure zur Entwicklung kommt. Es eignet sich daher für schwere Böden auf dünnen Stoffen, wo es dem Anilinschwarz in bezug auf Faserschonung überlegen ist, dagegen teurer zu stehen kommt und weniger chlorecht ist. Für viele Verwendungszwecke kann man eine Mischung von Diphenylschwarzbase mit Anilin gebrauchen (Diphenylschwarzöl D). Zur Herstellung der Druckfarben wird Diphenylschwarzbase in Milchsäure und Essigsäure gelöst, dann wird verdickt; hierauf gibt man hinzu: Natriumchlorat als Oxydationsmittel, die Säure in Form von Aluminiumchlorid und als Sauerstoffüberträger Schwefelkupfer, Vanadinlösung oder Kupferchlorid. Auch auf Naphtholgrundierung kann Diphenylschwarz bei entsprechender Zusammensetzung der Druckfarbe zur Entwicklung gebracht werden. Nach dem Drucken wird getrocknet, dann bei 100° im Mather-Platt entwickelt, ev. auch bei Anwesenheit von Begleitfarben länger gedämpft, gewaschen und geseift.

Schwarz mit Diphenylschwarzbase I.

110 g	Weizenstärke
501 "	Wasser
105 "	Essigsäure 6° Bé.
30 "	Natriumchlorat
35 "	Diphenylschwarzbase I
130 "	Essigsäure 6° Bé.
45 "	Milchsäure 50%
20 "	Aluminiumchlorid 30° Bé.
10 "	Schwefelkupfer in Teig 30%
14 "	Cerchlorid 43° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Schwarz mit Diphenylschwarzöl DO.

110 g	Weizenstärke
620 "	Wasser
115 "	Essigsäure
25 "	Natriumchlorat
50 "	Diphenylschwarzöl DO
25 "	Milchsäure 50%
15 "	Salzsäure 18° Bé.
20 "	Schwefelkupfer in Teig 30%
20 "	Aluminiumchlorid 30° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Andere Oxydationsfarben. Bei Ersatz des Anilins durch andere organische Basen können andere als schwarze Töne erhalten werden. Ein Naphthylaminpuce wurde früher mit α -Naphthylamin erzeugt, ist aber vollkommen verlassen. Dunkelblaue Töne erhält man durch Oxydation von o-Toluidin und p-Xylidin (*D. R. P.* 241470); doch dürften diese Farben ihrer leichten Vergrünbarkeit wegen seltener gebraucht werden. Dagegen hat die Erzeugung brauner Töne durch Oxydation organischer Basen eine größere Bedeutung erlangt. Insbesondere können p-Phenylendiamin (Paramin *BASF*, *D. R. P.* 176062), dann auch m-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, p-Aminophenol, m-Aminophenol (Fuscamin *BASF*, *D. R. P.* 210643), o-Dianisidin (Ortamin *BASF*, *D. R. P.* 250466) auf der Faser zu rotbraunen bis gelbbraunen Tönen oxydiert werden. Eingeführt hat sich vor allem das Paraminbraun, mit dem sich gut wasch- und lichtechte, rotstichige, satte Brauntöne erzeugen lassen. Nach der gelben Seite kann es durch Zusatz von Fuscamin nuanciert werden. Es kann das Abtönen auch durch Zusatz von Chrombeizenfarben und einer Chrombeize sowie von Chinonoximfarbstoffen mit verschiedenen Metallbeizen erfolgen (*BATTEGAY* und *LIPP*).

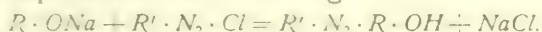
Paramindruckbraun.

25 g	Paramin (<i>BASF</i>)
187 "	heißes Wasser
635 "	neutrale Stärke-Tragantverdickung
3 "	Rongalit C
25 "	Natriumchlorat
50 "	Wasser
25 "	Chlorammonium
50 "	Wasser
<hr/>	
1000 g	

Vor Gebrauch + 20 ccm Vanadiumlösung 1:1000

VI. Unlösliche Azofarben (Eisfarben).

Die auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben spielen im Kattundruck eine wichtige Rolle, seitdem die ursprünglichen Schwierigkeiten zu ihrer Herstellung überwunden sind. Die ersten Anfänge zu ihrer Erzeugung reichen bis 1880 zurück; doch führten sie sich erst im Anfang der Neunzigerjahre des vorigen Jahrhunderts allgemein ein. Die in Substanz dargestellten Farben selbst haben für den Kattundrucker nur geringes Interesse, weil sie unlöslich sind und daher nur als Lackfarben in wenigen Fällen dienen können. Man muß sie daher auf der Faser selbst aus ihren Komponenten erzeugen, indem man diese hier zur Einwirkung bringt. Fast ausschließlich sind es Oxyazofarben, die auf dem Gewebe erzeugt werden, u. zw. wohl allgemein in der Weise, daß man die Faser zuerst mit der alkalischen Phenolkomponente tränkt, dann trocknet und hierauf auf dem Druckwege oder bei Glattfärbungen durch Klotzen die diazotierte Aminbase zuführt. Nach einer allgemein bekannten Reaktion setzt sich dann die Diazolösung mit dem Phenol zum Farbstoff um; es tritt Kupplung ein entsprechend der Gleichung:



Da die Herstellung der Diazokörper infolge ihrer Zersetzlichkeit nur mit Hilfe von Eis erfolgen kann, werden die mit Diazolösungen hergestellten Druckfarben auch allgemein als Eisfarben bezeichnet.

Der oben skizzierte Weg: Präparieren der Gewebe mit der Phenollösung und nachfolgende Behandlung mit der Diazolösung ist der allgemein übliche; andere Erzeugungsweisen haben keine dauernde Verwendung gefunden. Damit aber Kupplung der Phenole mit dem diazotierten Amin erfolgen kann, muß die Diazoverbindung in der reaktionsfähigen Form des Diazohydroxyds vorhanden sein. Die in Mineralsäure Lösung hergestellte Diazolösung des Amins muß demnach zweckmäßig mit so viel Natriumacetat neutralisiert werden, daß die Mineralsäure abgestumpft wird. Das Phenol selbst muß auf dem Gewebe als Phenolat zugegen sein. Außerdem haben sich gewisse Zusätze zur alkalischen Phenollösung, insbesondere Ölbeizen für verschiedene Farben, als vorteilhaft erwiesen.

Die Herstellung des Eisfarbenartikels verlangt also folgende Operationen:

1. Klotzung des Gewebes mit der alkalischen Phenollösung und nachfolgendes Trocknen in der Hotflue.
2. Bedrucken des präparierten Stoffes mit der verdickten und entsprechend neutralisierten Diazolösung.

Die Kupplung erfolgt außerordentlich rasch, und die Erzeugung des Farbstoffs auf der Faser ist nach wenigen Sekunden beendet. Eine Entwicklung durch Dämpfen u. s. w. fällt fort, und nach dem Trocknen in der Trockenkammer der Druckmaschine können die Stücke sofort zur Fertigstellung kommen. Es vertragen die Eisfarben aber auch ein kurzes Dämpfen, so daß sie mit leicht entwickelbaren Dampffarben: Noir réduit für Schwarz, Echtdampfgrün mit Ferrobeize, basischen Farben mit Tannin, Gallocyaninfarben auf Chrombeize u. s. w. zusammen im mehrfarbigen Artikel benutzt werden können. Bedingung hierbei ist nur, daß die alkalische Grundierung die Entwicklung nicht verhindert, wie beim Anilinschwarz z. B.

Eigentlich könnte man mit der großen Zahl der bekannten Phenole und Amine eine unübersehbare Menge von Eisfarben herstellen; doch ist ihre Anzahl aus verschiedenen Gründen eng begrenzt. Immerhin gestatten die bis jetzt gebräuchlichen Kombinationen, insbesondere Rot in verschiedenen Tönen, dann Bordeaux, Orange, Braun, Blau und Schwarz herzustellen. Gelb und Grün sind, in einfacher Weise wenigstens und in Kombination mit den anderen Farben, nicht erzeugbar.

Als Phenol kommt in erster Linie und fast ausschließlich das β -Naphthol zur Verwendung, da es billig ist und seine Azofarbstoffe den erheblichen Vorteil der Alkaliumlöslichkeit, also der Seifenechtheit besitzen, lebhaft sind und eine genügende Lichtechtheit aufweisen. Die wichtigsten der auf β -Naphtholpräparation erzeugten Töne ergeben sich aus der folgenden kleinen Zusammenstellung:

Diazotiertes Amin.	Farbton.
p-Nitranilin	Scharlachrot
p-Nitro-o-anisidin	Blaurot
m-Nitranilin	Orange
α -Naphthylamin	Bordeaux
β -Naphthylamin	Türkischrot
Benzidin und Tolidin	Puce
Dianisidin	Violett
Dianisidin und Kupfersalze	Blau
Diaminodiphenylamin	Schwarz

Einfache Amine wie Anilin, Toluidin u. s. w. werden nicht gebraucht, da sie absublimerende Färbungen ergeben; aus demselben Grunde können auch die Phenole der Benzolreihe keine Verwendung finden. Außer den genannten Basen finden noch einige andere, wie Aminoazotoluol für Granat, Nitro-p-toluidin für Orange, o-Nitro-p-phenetidin für Blaurot, o-Anisidin, Chloranisidin und Aminokresyläther für Rosa u. s. w. Verwendung.

Das β -Naphthol muß, insbesondere zur Erzeugung der Rottöne, rein und frei von α -Naphthol sein, da dessen Gegenwart Trübung veranlaßt. Dasselbe gilt von den verwendeten Aminen, von deren Reinheit auch die Reinheit der Töne beeinflusst wird; dies gilt ganz speziell für p-Nitranilinrot, welches mit möglichst reinem p-Nitranilin (also frei von o-Nitranilin) erzeugt werden muß. Eine eigentümliche Rolle spielen die Ölbeizen bei der Herstellung dieser Farbe, indem nur bei Zusatz einer solchen (Paraseife, Ricinusölseife, Sulfoleate) ein blaustichiges Rot erhalten wird, während andernfalls nur gelbstichige Töne entstehen. Um die Nuance nach blau abzutönen, werden außerdem noch andere Zusätze gemacht, z. B. von Nuanciersalz (β -Naphtholsulfosäure F) oder Naphthol R (90% β -Naphthol + 10% F-Säure). Das α -Naphthol dient nur in beschränktem Maße als Zusatz zum β -Naphthol, um die erhaltenen Töne abzdunkeln; so zur Erzeugung von Dunkelbordeaux, Granat u. s. w. Ein zu großer Zusatz ist zu vermeiden, da er die Seifenechtheit beeinträchtigt.

Die β -Oxynaphthoesäure (*Schmelzp.* 216°), Naphthol D (*M. L. B.*), hat zur Grundierung nur beschränkte Verwendung gefunden, da die erzielten Lacke meist nur ungenügend seifenecht sind. Eine Erhöhung der Echtheit dieser Lacke kann durch Zusatz von Chlorbarium oder Chlorcalcium zur Diazodruckfarbe erzielt werden; hierbei bilden sich die schwerer löslichen Barium- bzw. Calciumlacke. Großes Interesse beansprucht die Anilidverbindung der β -Oxynaphthoesäure, die unter dem Namen Naphthol AS (*Griesheim*) in den Handel kommt, da sie mit den verschiedensten Diazoverbindungen dem β -Naphthol ähnliche, sehr echte Töne ergibt; allerdings ist ihr Preis erheblich höher, wodurch ihre Verwendung wesentlich beschränkt wird.

Die alkalische β -Naphthollösung neigt leicht zur Oxydation, so daß die damit geklotzten Stücke rasch braun werden und möglichst an demselben Tage zu bedrucken sind. Man verhindert dieses Nachdunkeln durch Sulfitzusatz, besser noch durch die Gegenwart von Brechweinstein, dessen Ausfällung im alkalischen Klotzbade durch Glycerinzusatz vermieden wird. Man erreicht hierdurch gleichzeitig eine bessere Fixierung der ev. mitgedruckten Tanninfarben. Eine entsprechende Naphtholpräparation (Naphthol LC von LAUBER-CABERTI, *D. R. P.* 79802) aus β -Naphthol, Antimonoxyd

und Glycerin war auch eine gewisse Zeit im Handel, hat sich aber des hohen Preises wegen keinen dauernden Eingang verschafft.

Von weiteren Grundierungen, die allein oder in Verbindung mit β -Naphthol Verwendung gefunden haben, seien dann noch erwähnt das 1,6- und 1,7-Aminonaphthol: Aminonaphthol BD und 3B (*Cassella*) für braunschwarze Töne, dann das Nigrophor (*BASF*), das Einwirkungsprodukt von Dichloranilin auf 1,8-Aminonaphthol-5-sulfosäure für Schwarz (*D. R. P.* 116676), das Nigrogen (*BASF*) aus 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure und Aceton, welches, wie die vorhergehenden, mit Diazo-p-nitranilin braunschwarze Töne liefert. Nur versuchsweise wurden gebraucht: Naphthacetol (*D. R. P.* 93312), 4-Chlor- α -naphthol; 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure (*D. R. P.* 99468), Gerbstoffe (*D. R. P.* 55837) u. a. m. Interessant wäre insbesondere für das Einbadverfahren die 2-Naphthol-1-carbonsäure (*BATTEGAY, D. R. P.* 238841), welche durch Abspaltung der Carboxylgruppe dieselben Farbstoffe ergibt wie das β -Naphthol.

Von den auf dem Gewebe erzeugten Aminoazofarbstoffen ist das Parabraun zu erwähnen, welches durch Kupplung von Chrysoidin (Braunsalz R, *M. L. B.*) bzw. Vesuvium (Braunsalz G, *M. L. B.*) mit diazotiertem p-Nitranilin erzeugt wird, also die Disazoverbindung des m-Phenylendiamins darstellt. Es wird wohl fast nur auf dem Färbewege erzeugt und dient dann für Weißätzungen.

Es sei hier eingeschaltet, daß die Eisfarben nicht nur auf dem Druckwege, sondern auch auf dem Färbewege hergestellt werden können. Man erhält dann in letzterem Falle Glutfärbungen, von denen besonders das p-Nitranilinrot und das α -Naphthylaminbordeaux für den Ätzdruck von der allergrößten Bedeutung sind.

Haltbare Diazoverbindungen. Um die umständliche und immerhin empfindliche Darstellung der Diazokörper in der Farbküche zu umgehen oder zu vereinfachen, sind im Handel eine Reihe von Präparaten vorhanden, die sich auch dann bewährt haben, wenn z. B. bei geringer Lieferung ohne Eis gearbeitet werden soll¹.

Wenn wir von Naphthylamin S (*M. L. B.*), Paranitranilin N, Paranitranilin S (*Bayer*) u. s. w. absehen, die ebenfalls der Diazotierung bedürfen, sind es meist haltbar gemachte Diazopräparate, deren Herstellung nach verschiedenen Prinzipien erfolgen kann. In den Azophorfarben (*M. L. B.*) wird die Diazolösung unter Zusatz von anorganischer Substanz im Vakuum eingedampft bzw. wie im Nitrazol (*Cassella*) oder Parazol (*Bayer*) durch anorganische Salze verdünnt. In denjenigen Präparaten, in denen wie beim Azophorrot PN (*M. L. B.*) zum Diazoparanitranilin Aluminiumsulfat oder beim Azophorblau D (*M. L. B.*) zum Diazodianisidin Zinksalze zugegeben werden, dürfte es sich wohl um Doppelsalze handeln, wie solche auch durch Ausfällung mit Chlorzink, Zinntetrachlorid, Rhodanaten u. s. w. erhalten werden können. Zur Verwendung genügt es, diese Präparate in kaltem Wasser zu lösen, entsprechend zu neutralisieren und mit Verdickung zu mischen.

Die Haltbarmachung der Diazoverbindung kann auch durch Zusatz von Naphthalinsulfosäuren erfolgen, wie beim Paranal (*Agfa*) und ähnlichen Präparaten, die bloß mit Verdickung angerührt und direkt auf die β -Naphtholpräparation aufgedruckt werden. Bemerkt sei hier, daß ein Zusatz von Naphthalintrisulfosäure (Paradurol, *Bayer*) auch zur Haltbarmachung von Diazo-p-nitranilin-Druckfarben sich bewährt hat.

Sehr interessante Präparate sind dann die sog. Nitrosamine, die durch Einwirkung starker Alkalien auf die Diazoverbindungen entstehen und die nicht kuppelnde

¹ Ausführlicher unter GRANDMOUGIN: Note sur les diazos stables, Rev. Gen. Mat. Col. 11, 232 [1907].

Form dieser Verbindungen darstellen (vgl. Bd. IV, 20). Durch Säurezusatz werden sie in die aktive, kuppelnde Form übergeführt, die sich wie eine normale Diazoverbindung verhält. Im Handel findet man hauptsächlich das Nitrosamin des p-Nitranilins, kurz Nitrosamin (*BASt*) genannt, sowie das Nitrosamin B des p-Nitro-o-anisidins.

Einbadverfahren. Statt des eben vorgeführten Zweibadverfahrens, in welchem das Gewebe zunächst mit alkalischem Naphtholat geklotzt und dann mit der Diazoverbindung bedruckt wird, was der allgemein gebräuchliche Weg ist, wäre es natürlich eine wesentliche Vereinfachung, wenn man in die Druckfarbe sowohl das Phenol wie das zur Kupplung nötige Amin geben könnte. Die aktive Diazoverbindung kann hierzu nicht gebraucht werden, da sie sofort mit dem Phenol in Reaktion treten würde; es eignet sich dafür das eben beschriebene Nitrosamin, welches mit dem in Alkali gelösten Phenol, ohne daß Einwirkung eintritt, in der Druckfarbe gelöst werden kann (*D. R. P.* 81791). Die Entwicklung kann dann durch Verhängen oder durch die Einwirkung einer schwachen Säure (Essigsäure, Kohlensäure u. dgl. m.) erfolgen. Im allgemeinen sind die so erhaltenen Töne meist nicht so lebhaft wie die nach dem Zweibadverfahren erhaltenen; das Verfahren hat sich daher nur in beschränktem Maße und hauptsächlich für den Ätzdruck eingeführt.

Anwendung der Eisfarben. Die wichtigste Eisfarbe ist wohl das auf der Faser erzeugte Pararot, welches seiner leichten Darstellungsweise, Billigkeit und Schönheit wegen vielfach das echtere, aber umständlich zu erzeugende Alizarinrot im Kattundruck verdrängt hat.

Für ein schönes Rot dient fast immer das Zweibadverfahren. Das Gewebe wird mit β -Naphthol oder β -Naphthol R — meist 25 g pro Liter — geklotzt, das Gewebe auf der Hotflue getrocknet (wenn angängig, nicht auf dem Trockentambour, da sonst gelbstichigere Töne erhalten werden) und hierauf mit der Diazodruckfarbe bedruckt, die entweder aus p-Nitranilin selbst oder einem anderen Diazopräparat (Azophorrot PN, Nitrosamin u. s. w.) hergestellt sein kann.

Naphtholgrundierung für Pararot.

- 25 g β -Naphthol R
- 200 „ heißes Wasser
- 25 „ Natronlauge 38° *Be*.
- 50 „ Paraseife

mit kaltem Wasser auf 1 l einstellen.

Pararotdruckfarbe mit Azophorrot PN.

- 90 g Azophorrot PN
- 350 „ kaltes Wasser
- nach $\frac{1}{2}$ Stunde:
- 47 „ Natronlauge 22° *Be*.
- 60 „ Wasser, dann
- 500 „ Stärketragantverdickung
- 10 „ Natriumacetat

Pararotdruckfarbe mit p-Nitranilin.

- 22 g p-Nitranilin in
 - 120 „ heißem Wasser und
 - 35 „ Salzsäure 22° lösen,
 - 200 „ Eis, dann
 - 42 „ Nitritlösung 290/1000; auf
 - 470 „ einstellen,
 - 500 „ Mehilverdickung
 - 40 „ Natriumacetat
-
- 1000 g

Pararotdruckfarbe mit Nitrosamin.

- 250 g Nitrosamin
- 125 „ Wasser
- 100 „ Salzsäure 19° *Be*.
- $\frac{1}{2}$ Stunde einrühren, dann
- 1 l Mehilverdickung
- 60 g Natriumacetat
- 125 „ Wasser

Pararotdruckfarbe mit Nitrazol.

- 90 g Nitrazol C
- 295 „ kaltes Wasser,
- nach $\frac{1}{2}$ Stunde:
- 500 „ Tragantschleim
- 30 „ Natriumacetat
- 35 „ Natronlauge 20° *Be*.
- 50 „ Wasser

Bemerkt sei, daß die p-Nitranilinrottöne durch Kupfern in Braun übergehen, das mitunter auf diese Weise hergestellt wird.

Statt p-Nitranilin wird vielfach neuerdings das blaustichigere p-Nitro-o-anisidin trotz seines höheren Preises verwendet, insbesondere auch in hellen Tönen für Rosa. Hierfür dienen dann auch Azophorrosa A (*M. L. B.*), sowie Azorosa BB, Blaurot O; dann für feurige Scharlachtöne: Chloranisidinsalz (*M. L. B.*).

Diazolösung von p-Nitro-o-anisidin.

67,5 g	Nitroanisidin
425 "	Wasser
71,5 "	Schwefelsäure 66° <i>Be</i>
250 "	Eis
30 "	Natriumnitrit
125 "	Wasser

auf 1 l einstellen

Druckfarbe für Rot.

	Rot.	Rosa.
Diazolösung	270 g	70 g
Wasser		165 "
Mehltragantverdickung	705 "	705 "
Essigsäure	—	50 "
Natriumacetat	25 "	10 "

Eine weitere wichtige Farbe ist dann das Naphthylaminbordeaux, welches aus diazotiertem α -Naphthylamin auf Naphtholgrund erzeugt wird.

Naphtholgrundierung für Bordeaux.

25 g	β -Naphthol
200 "	heißes Wasser
25 "	Natronlauge 38° <i>Be</i> .

auf 1 l einstellen

Bordeauxdruckfarbe.

2 kg	α -Naphthylamin
2 l	Wasser
4 kg	Salzsäure
7 l	Wasser
12 kg	Eis, dann langsam
{ 930 g	Natriumnitrit
{ 4 l	Wasser
800 g	Natriumacetat,
	einstellen auf
30 l	
30 "	dickes Gummiwasser

Die Fertigstellung der Naphtholazofarben erfolgt nach dem Drucken und Trocknen so, daß breit durch 4° kalte Schwefelsäure passiert wird, um das Einfärben des Weiß durch abfallende Diazoverbindung zu verhindern. Dann wird gründlich gewaschen, gemalt und geseift. Zur Herstellung von reinem Weiß ist mitunter Chloren nötig; die Stücke müssen aber nachher nochmals geseift werden, um den auftretenden Geruch zu beseitigen. Bei Begleitfarben ist eine Passage durch den Mather-Platt notwendig, um sie zu fixieren; es wird dann bei Tanninfarben ev. durch Brechweinstein passiert, gewaschen und geseift.

Sehr gute Licht- und Seifenechtheit besitzt das Dianisidinnaphtholblau, welches allerdings nur unter Zusatz von Kupfersalzen zur Diazolösung erzeugt werden kann und infolgedessen säureunecht, also auch schweißunecht ist. Der Übelstand kann teilweise behoben werden unter Verwendung von Naphthol D (β -Oxynaphthoesäure) oder noch besser mittels Naphthol AS (β -Oxynaphthoesäureanilid), welches auch für den Rot-Blauartikel geeignet ist.

Dianisidinblau.

12,5 g	Dianisidinblau
15 "	Salzsäure 22° <i>Be</i> .
45 "	heißes Wasser, dann
300 "	Eiswasser
28 "	Nitritlösung 290 : 1000,
	auf 500 g einstellen
350 "	Diazolösung
500 "	Mehl-Tragantverdickung
50 "	Kupferchlorid 40° <i>Be</i> .
100 "	Wasser

Azophorblau D.

36 g	Azophorblau D
300 "	Wasser,
	einstellen auf
350 g	
576 "	Mehl-Tragantverdickung
70 "	Kupferchlorid 40° <i>Be</i> .
4 "	Chromsäure
1000 g	

Bei Aufdruck von Naphthol AS kann das Kupfersalz in Wegfall kommen.

Erzeugt werden weiter die Benzidinbraun und Tolidinbraun aus Benzidin und Tolidin; dann orange Töne mit m-Nitranilin (Azophororange MN, *M. L. B.*), m-Nitro-o-anisidin (Tuscalinorange, *BASF*) und mit Nitrotoluidin (*M. L. B.*). Die Herstellung dieser Diazofarben erfolgt in ähnlicher Weise wie die aus den bereits erwähnten Basen, so daß auf die oben gemachten Angaben verwiesen werden kann. Für Schwarz

dienen Azotolschwarz (*Cassella*), dann die fertigdiazotierten Azophorschwarz S und DP (*M. L. B.*), die allerdings nur für Konturen in Frage kommen, da sie in größeren Flächen bräunlich ausfallen und außerdem geringe Chlorenchtheit besitzen. Es werden daher noch in großen Mengen Blauholzpräparate gebraucht, wie *Noir réduit*, Blitzschwarz u. s. w., die durch kurzes Dämpfen, mitunter sogar durch bloßes Trocknen entwickelt werden. Es können auch Schwefelschwarz Verwendung finden; dann werden auch Oxydationsschwarz benutzt, die aus Diphenylschwarzöl (*Z. Farben*. 1907, 70) oder aus Anilin und p-Phenylendiamin bestehen, aber entsprechend sauer gehalten werden müssen (*D. R. P.* 223404; 224384).

Als Begleitfarben neben Pararot und Bordeaux seien erwähnt: das Nitroso- β -naphthol auf Eisenbeize; Alizarinblau SW auf Chrombeize, dann vor allem Tannin-farben und reduzierte Gallocyaninfarben auf Chrombeize, die durch kurzes Dämpfen fixiert werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich allerdings, die Druckfarben mittels Essigsäure oder Weinsäure etwas saurer zu halten, um das Alkali der Naphthol-präparation abzustumpfen.

VII. Kondensationsfarben.

Als Kondensationsfarben kann man eine Reihe von Farben bezeichnen, bei denen die Farbstoffbildung auf der Faser durch einen Kondensationsvorgang bewirkt wird. In gewissem Sinne ähnelt die Farberzeugung derjenigen von Anilinschwarz und ähnlichen Produkten, doch mit dem Unterschied, daß bei diesen der Kondensationsvorgang durch eine Oxydation bewirkt wird.

Es gibt verhältnismäßig wenig Farben dieser Art, da wohl im allgemeinen eher das Bestreben vorherrscht, die fertigen Farbstoffe zur Anwendung zu bringen, als sie auf der Faser zu erzeugen, weil hierbei nur eine beschränkte Anzahl von Farben erzielbar ist und das Abtönen schwieriger wird.

Die wichtigste Kondensationsfarbe dürfte das Nitrosoblau sein, ein Oxazin, welches aus seinen Komponenten p-Nitrosodimethylanilinsalz und Resorcin erzeugt wird. Die beiden Körper werden in der Druckfarbe gelöst und durch Dämpfen zur Einwirkung gebracht; es ist empfehlenswert, aber nicht unbedingt nötig, Tannin zur besseren Befestigung des basischen Farbstoffs beizufügen. Das Nitrosodimethylanilin-chlorhydrat ist nicht haltbar; es kommt daher die Base als Nitrosobase M 50% (*M. L. B.*) in den Handel, eine Mischung von Resorcin und Tannin als Tannoxyphenol R (*M. L. B.*). Da die erhaltenen Töne etwas grau sind, wird vielfach durch Zusatz von basischen Farbstoffen (Methylenblau und Methylviolett z. B.) geschönt. Wichtiger als für den direkten Druck ist das Nitrosoblau im Klotzartikel, da es sich weiß und bunt reservieren läßt (s. S. 191).

An Stelle der genannten Komponenten können auch analoge und homologe Verbindungen zur Farbstoffherzeugung dienen, doch haben sich diese Kondensationen in die Technik nicht eingeführt.

Nitrosoblau-druckfarbe.

26 g	Nitrosobase M 50%
20,3 "	Wasser
8,7 "	Salzsäure 20° Bé.
20 "	Resorcin
147 "	Wasser
600 "	saure Stärkeverdünnung
20 "	Glycerin
6 "	Oxalsäure
52 "	Wasser
60 "	essigsäure Tanninlösung 1:1
40 "	phosphorsaures Natrium 1:5
1000 g	

Nitrosoblau geschönt.

20 g	Nitrosobase M 50%
70 "	Wasser
6 "	Salzsäure 22° Bé.
600 "	saure Stärkeverdünnung
20 "	Glycerin
25 "	Tannoxyphenol R
50 "	heißes Wasser
6 "	Oxalsäure
54 "	Wasser
2 "	Krystallviolett
1 "	Methylenblau
60 "	Essigsäure 8°
60 "	Wasser
6 "	phosphorsaures Natrium
60 "	Wasser
1000 g	

Die Stücke werden in der Trockenkammer nach dem Drucken eben getrocknet, 3 Minuten im Mather-Platt bei 100° gedämpft, durch ein Antimonbad passiert, gewaschen und geseift.

Zu den auf der Faser hergestellten Farben gehörte früher auch der Indigo. Man erzeugte ihn zunächst aus Propiolsäure und Xanthogenat durch Verhängen, später auch vorübergehend durch Indophor (*BASF*), d. i. Indoxylcarbonsäure. Größere Verwendung fand Indigosalz T (*Kalle*), d. i. o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon, welches, durch Bisulfit löslich gemacht, auf den weißen Stoff aufgedruckt und dann durch eine Passage durch Natronlauge von 20° *Bé.* zu Indigo entwickelt wurde. Der Indigosalzdruck ist durch die neueren Küpenblau vollkommen verdrängt worden.

Die ammoniakalische Lösung von Dinitrosoresorcin liefert, auf Baumwolle gedruckt und gedämpft, sehr echte braune Töne, die durch Tanninzusatz noch abgedunkelt werden können. Man kann mit Hilfe dieser ammoniakalischen Paste, die wohl auch im Handel erhältlich ist, dunkel- bis hellbraune Töne erzeugen. Mitunter wird auch die ätzalkalische oder ammoniakalische Lösung von Dinitrosoresorcin ev. unter Zusatz von Borax zu Klotzzwecken gebraucht. Man kann die erhaltenen Töne dann mit Alizarinfarben nuancieren, indem man zur Befestigung Chromacetat, ev. in Verbindung mit alkalischer Kupferlösung, zugibt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auch andere Farben auf der Faser zu erzeugen, so Galloeyanine aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäure sowie deren Abkömmlinge; Triphenylmethanfarbstoffe aus MICHLERS Hydrol und entsprechenden Komponenten durch gleichzeitige Kondensation und Oxydation; Schwefelfarben aus Diaminophenol u. s. w. Doch haben sich diese Verfahren sowie eine Reihe weiterer keinen Eingang in die Technik verschaffen können.

VIII. Plastische Farben (Albumin- und Caseinfarben).

Eine Reihe von unlöslichen Mineralfarben, Farblacke u. s. w. können, wenn sie in genügend feinverteiltem Zustande vorliegen, auch in der Weise auf dem Gewebe fixiert werden, daß sie mittels Albumins, welches beim Dämpfen koaguliert, auf diesem gewissermaßen festgeklebt werden. Je nach der Farbe der Lacke wird man entweder reines Eialbumin für lichte Töne oder dunkles Blutalbumin für dunkle Töne gebrauchen. Eine geringere Fixation erreicht man auch mittels Caseins oder Gelatine, die beim Dämpfen unter Formaldehydzusatz unlöslich werden.

Die Albuminfarben werden durch einstündiges Dämpfen fixiert, hierauf kann in üblicher Weise gewaschen, geseift und gechlort werden. Dieses Verfahren ist dann üblich, wenn die Albuminfarben als Begleitfarben gleichzeitig mit anderen Dämpffarben dienen. So wird mitunter noch Lackschwarz für Konturen gebraucht, für die das saure Anilinschwarz keine Verwendung finden kann. Ebenso dienen noch Chromgelb, Chromorange, Ultramarin zur Illumination in buntfarbigen Mustern, weil sie eine Lebhaftigkeit und Plastizität besitzen, die mit Teerfarbstoffen kaum erreichbar ist. Der Nachteil der Albuminfarben ist die Härte, welche sie den bedruckten Stoffen erteilen, mitunter auch der unangenehme Geruch, der allerdings durch starkes Chloren entfernt werden kann. Für Erzielung von plastischem Weiß wird vielfach Zinkweiß aufgedruckt, welches auf hellen Böden sich gut abhebt und durch eine einfache Passage durch den Mather-Platt genügend fixiert wird.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet finden die Albuminfarben für Futterstoffe, wo meist so gearbeitet wird, daß die gedämpfte Ware ohne weitere Nachbehandlung direkt zur Appretur kommt. Man druckt die Farben entweder auf Weiß oder auf entsprechend vorgefärbte Ware. Ein eigenartiger Artikel ist der sog. Reversible-

grün der Mischung kommt auf der zweiten Seite hinzu, die aber eine Musterung ist. Von den Lackfarben dienen Anilinschwarz- und Blauholzschwarzlack allein oder gemischt, ev. mit Violettack geschönt, für Schwarz. Für Gelblacke gemischt mit einem nach Cammellys aus Eichenrinde oder aus Bleiselen durch Fällen mit Chromat hergestellt wird und durch alkalische Zusätze nach Orange (Chromorange) abgetönt werden kann. Um eine Schwärzung durch den beim Dämpfen leicht entstehenden Schwefelwasserstoff zu vermeiden, ist ein Zusatz von Cadmiumnitrat oder Zinnchlorid notwendig. Für Blau benutzt man das lichtechtere Ultramarinblau, welche in den verschiedensten Tönen vom grünstichigsten Blau bis zum Violett hergestellt werden, aber bekanntlich säureempfindlich sind. Billigere Lacke, die weniger lichtecht sind, erhält man durch Ausfällen von Anilinfarben auf einem passenden Substrat. Für Grün dient GUIGNETS Grün allein oder in Verbindung mit Chromgelb bzw. Ultramarin. Rote Töne erzeugt man mit Zinnober, dieses wohl mit Anilinschwarz, die zur Tonerzeugung oder Bariumsulfit zugegeben werden. Für sehr Blau kann Blauschwarz in entsprechender Verdünnung oder Zinn- und Chromatverwendung finden. Braune Lacke, die hin und wieder verwendet werden, kann man durch passende Mischung von Rot-, Gelb- und Schwarzblassen in beliebiger Nuance herstellen, denn lassen sich auch Blau-, Grün- und andere Töne durch entsprechende Mischungen erhalten.

Druckfarben (Druckfarben)

Lackfarben	Chromgelb
200 g Lackfarbstoff	100 g Chromgelb in 100 g
20 g Tragantwasser 1000:1000	100 g Cadmiumnitrat
20 g Tragantwasser 400:1000	100 g Wasser
	500 „ Natriumacetat
	500 „ Wasser
	15 l Eialbumin 1000:1000
	Zinnoberrot
	100 g Zinnober
	100 g Aluminiumacetat
	100 g Tragantwasser
	Zinkweiß
	100 g Zinkoxyd
	100 g Glycerin
	300 „ Aluminiumacetat 1:1
	250 „ Tragantwasser 1000:1000
	100 g Öl
	100 g Terpentin
	100 g

Bronzefarben und Metallfarben. Mit Albumin lassen sich auch verschiedene Metallfarben aus Aluminium, Zinn, Zink, Kupfer bzw. Legierungen goldschlagen, welche ebenfalls für Druckzwecke gute Ware oder auch in Verbindung mit anderen Druckfarben benutzt werden. Nach dem Drucken wird durch heißes Kalandern der Metallglanz erzielt. Die mit Aluminium, Zinn, Zink oder Eisen erhaltenen Drucke sind allerdings nicht besonders glänzend und ungenügend dauerhaft, so daß nur Emulsion glänzender Drucke teure Farbstoffe, Firnisse oder Kautschuklösungen gebraucht werden. Als vorzügliches Beschäftigungsmittel hat sich allerdings als beim Erzeugen eines glänzenden Kupferbeschlagensmittel aus Formaldehyd und Formalin hergestellt, als besonders geeignet erwiesen (J. HEILMANN & CO., H. WAGNER und M. BATTEGAY, Bull. Soc. Ind. Mat. 1913, 234; L. BAYMANN, 42. Thiermann und S. M. JOMMEL, 1914, 52). Vorherhand verbindet man diese beiden Produkte mit Sericose (Acetylcellulose). Letztere wird übrigens auch allein zum Fixieren von Pigmenten benutzt.

Die Bakelit-Befestigungsmasse wird durch mehrstündiges Erhitzen der folgenden Mischung auf dem Wasserbade erhalten:

100–150 g Sericose (*Bayer*)
 500 „ 450 „ Phenol
 500 „ Formaldehyd 40 %
 50 „ Natriumacetat

oder die Sericose und fertiges, beinahe geruchloses und noch flüssiges Bakelit (s. Bd. II, 129) werden zusammen gelöst (Privatmitteilung von DR. BATTIGAY). In die verdickte Masse wird dann nach Wunsch das Metallpulver eingerührt, gedruckt, im Mather-Platt gedämpft, gewaschen, geseift, gespült und getrocknet.

Natürlich läßt sich diese Druckfarbe nicht nur auf bereits vorgefärbte Ware drucken, sondern auch im Rapport mit anderen Dampffarben, die gleichzeitig zur Entwicklung und Befestigung kommen. Hieran schließend sei der Viscosedruck erwähnt, der sich allerdings nur in besonderen Fällen bewährt hat. Viscose (s. d.) wird mit Pfeifenton oder Zinkweiß aufgedruckt und dann durch den Mather-Platt passiert, wobei sich die regenerierte Cellulose auf dem Gewebe unlöslich niederschlägt und Damasteffekte erhalten werden. Die Operation kann auf der Rohware ausgeführt werden, die dann durch die Bleicherei hindurchgeht. Ein Chloren der bedruckten Ware ist kaum zu umgehen.

IX. Mineralfarben.

Außer durch plastischen Druck mittels Albumins lassen sich verschiedene Mineralfarben auch auf dem Gewebe selbst erzeugen. Entweder verfährt man in der Weise, daß auf das Gewebe ein geeignetes Metallsalz gedruckt und in einem Entwicklungsbade unlöslich niedergeschlagen wird, also zweibadig, oder man erzeugt die Mineralfarbe einbadig durch Aufdruck der nötigen Komponenten, welche dann auf dem Gewebe durch Verhängen bei höherer Temperatur oder Dämpfen zur Wechselwirkung gebracht werden. Es lassen sich daher Mineralfarben auch mit anderen Dampffarben kombinieren. Im allgemeinen ist ihre Bedeutung jetzt nur noch sehr gering, da sie meist durch Teerfarben ersetzt sind; immerhin finden sie für bestimmte Zwecke immer noch bescheidene Verwendung.

Für den Möbelstoffdruck verwendet man noch öfters das seiner vorzüglichen Lichtechtheit wegen geschätzte Berlinerblau. Man erzeugt es durch Zersetzen von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure beim Dämpfen auf dem Stoffe. Diese Säuren entstehen aus den betreffenden Salzen durch Zusatz organischer Säuren (Weinsäure, Oxalsäure), bzw. bei Gegenwart von Salmiak. Das auf dem Gewebe gebildete Ferrocyanisen wird dann durch Oxydation (Verhängen und Chromieren) in das blaue Ferricyanisen übergeführt. Vielfach üblich ist ein Zusatz von Ferrocyanzinn, aus Ferrocyankalium und Zinnsalz hergestellt, welches lebhaftere Töne ergibt. Bei Gegenwart von Chromsesquioxidsalzen entsteht eine grüne Farbe (HAVRANÉKS Grün). Mitunter empfiehlt sich für Blau allein ein Behandeln der Ware mit 8grädiger Natriumstannatlösung und nachfolgender Säurepassage; diese Behandlung fällt fort, wenn Berlinerblau mit anderen Dampffarben verwendet wird.

Eine gewisse Bedeutung besitzt auch Chromgelb bzw. Chromorange, welche durch Aufdruck von Bleisalzen, Dämpfen und nachfolgende Passage durch Bichromat entstehen. Das Erzeugen der Farbe erfolgt durch alkalische Bäder, insbesondere durch kochend heiße Bäder von Kalkmilch. Chromgelb kann auch als Dampffarbe erzeugt werden durch Doppelumsetzung von Bleisalzen und Bariumchromat oder von Chromchlorat und Bleisalz. Weiter dient Chromgelb bzw. -orange im Klotz- und Pflatschdruck und wurde früher vielfach in Verbindung mit Anilinschwarz und Eisen-

chamois erzeugt¹. Da Chromgelb empfindlich gegen Schwefelwasserstoff ist, wurde wohl früher auch Schwefelcadmium als Dampf Farbe aus Cadmiumnitrat und Natriumhyposulfit hergestellt; auch dient letzteres in Verbindung mit Alizarinorange für feurige Gelb-Orange, mit Methylenblau für Grün u. s. w.

Eisenchamois kann auf dem Gewebe gebildet werden durch Aufdruck von Eisenvitriol oder Ferroacetat, nachfolgende Oxydation in der Warmhänge und Fixierung im Silicat-Ammoniakbad oder Kreidelifixationsbad, je nach den Begleitfarben. Ein früher viel beliebter Artikel war der Chamois-Schwarz-Orangeartikel, der allerdings jetzt von seiner Bedeutung eingebüßt hat. Dagegen werden Chamoistöne noch auf dem Klotzwege erzeugt, und für Möbelstoffe erhält man helle Ekrü noch durch Pflatschen mit Ocker, der ausgezeichnet lichtecht ist.

Der Manganbister hat für Druckzwecke nur wenig Interesse; er kann als Dampf Farbe nach BALANCHE aus Kaliumbichromat, Manganchlorür und Natriumacetat erzeugt werden. Wichtiger ist der Bisterartikel, der auf dem Pflatschwege hergestellt wird und seiner Ätzbarkeit mit Zinnsalz wegen früher große Verwendung fand. Es werden z. B. die Stücke mit 20grädigem, neutralem Manganchlorür geklotzt, dann getrocknet und breit durch nahezu kochende Natronlauge von 20° *Bé.* passiert. Hierauf wird oxydiert durch stündige Behandlung mit Chlorkalklösung von 1,01 *spez. Gew.*, dann gewaschen und getrocknet. Man kann den Bister auch erzeugen, wenn man, wie oben, die mit Manganchlorür geklotzten Stücke breit durch eine Kaliumpermanganatlösung (50 g pro l) zieht; doch ist der so erzeugte Bister mit Zinnsalz schwer ätzbar.

Durch Nachbehandeln des Bisters mit aromatischen Aminen, insbesondere Anilin, kann er durch Konversion in unvergrünliches Anilinschwarz umgewandelt werden. Alle diese Fabrikationen haben jetzt nur noch historisches Interesse; Manganbister ist durch Chrysoidinbraun (s. d.) sowie durch Paraminbraun u. s. w. größtenteils verdrängt worden.

Weitere gefärbte Metallverbindungen: Antimonorange, Antimonbraun, Molybdänblau, Schwefelwismut u. s. w. finden gar keine Verwendung mehr.

Als ungefärbte Verbindung erzeugt man für den Opaldruck Bariumwolframat. Das Gewebe wird mit einer Farbe bedruckt, die etwa 250–300 g wolframsaures Natrium pro l enthält; man zieht hierauf durch ein Bad, welches mit 50 g Bariumchlorid pro l angesetzt ist. Die typischen Effekte sowohl auf Weiß wie auf hellgefärbter Ware ähneln denen, die mit Zinkweiß erhalten werden, verleihen aber dem Stoff keinerlei Härte.

Dampfblau.

200 g Ferrocyankalium
100 " Ferricyankalium
300 " Weinsäure
25 " Oxalsäure
1 kg Stärkever dickung

Ferrocyanzinn.

800 g Zinnchlorür
12 l Wasser
500 g Ferrocyankalium
12 l Wasser

abtropfen lassen, bis 9 l Ferrocyanzinn (Teig) zurückbleiben

Chromgelb.

2500 g Gummiwasser
1000 " Bleinitrat
170 " Bleiacetat

Nach dem Drucken chromieren mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (30 g im l)

Dampfblau.

200 g Ferrocyankalium
100 " Ferricyankalium
300 " Weinsäure
25 " Oxalsäure
1 kg Stärkever dickung
600 g Ferrocyanzinn in Teig

Opaldruck.

250 g wolframsaures Natrium
750 " Tragantschleim 75:1000

1000 g Nach dem Drucken passieren durch BaCl_2 -Lösung 100:1000

Dampfbister.

100 g Manganchlorür
100 " Natriumacetat 16° *Bé.*
80 " Weizenstärke
400 " Wasser
80 " Natriumbichromat

Eisenocker.

3000 g Eisenvitriol
2000 " Natriumacetat
8000 " Wasser
30000 " hellgebrannte Stärke

24 Stunden bei 30° verhängen oder 3mal durch Mather-Platt passieren, dann fixieren in Ammoniakwasser von 1° *Bé.*

¹ Ausführlicheres darüber s. in LAUBERS Handbuch des Zeugdrucks, 1, 197.

Kombinierte Druck- und Färbeverfahren.**1. Beizenaufdruck und -färberei.**

Im allgemeinen besteht in der Drucktechnik das Bestreben, die zu erzielende Farbe gleich durch Aufdruck zu erzeugen (wie dies bei den Naphtholazofarben der Fall ist), so daß die aus der Trockenkammer kommende Ware sofort zur Fertigstellung gehen kann, oder sie aus den in der Druckfarbe enthaltenen Komponenten durch Dämpfen zu entwickeln, wie dies ausführlich in den vorhergehenden Kapiteln erläutert wurde. Umständlicher sind meist die Verfahren, welche die Färberei zu Hilfe nehmen müssen, sei es, daß das Färben vor dem Bedrucken erfolgt, sei es, daß zuerst bedruckt und erst nachher ausgefärbt wird.

Immerhin spielen aber die Färbeverfahren eine außerordentlich wichtige Rolle, da sie die zu Ätzzwecken nötige Ware in den verschiedensten Farben liefern. Andererseits kann man auch gemusterte Ware in der Art erzeugen, daß man eine geeignete Beize aufdruckt und in einem passenden Farbstoff ausfärbt. Diese Art der Ausführung hat allerdings gegen früher an Bedeutung erheblich abgenommen, muß aber doch der Vollständigkeit halber hier angeführt werden.

a) Tanninbeize. Der Aufdruck von verdickter Tanninbeize, die man dann in Brechweinstein fixiert und in basischen Farbstoffen ausfärbt, dürfte nur in den allerseltensten Fällen in Betracht kommen, da der Aufdruck von Tannindampffarben sich bei weitem einfacher gestaltet. Für feine Muster dient der später zu besprechende Tanninätzartikel, bei welchem der mit Tanninbrechweinstein glatt gebeizte Stoff mit entsprechenden Mitteln ausgeätzt und dann gefärbt wird.

Wichtiger ist dagegen der Aufdruck von Metallbeizen zwecks nachherigen Ausfärbens.

b) Chrombeizen. Zum direkten Aufdruck wird wohl ausschließlich Chrombisulfit gebraucht, welches in entsprechender Grädigkeit wie eine andere Druckfarbe aufgedruckt wird. Folgende Vorschrift hat sich technisch bewährt:

8 l Chrombisulfit 22°
 12½ „ gebrannte Starkeverdünnung 1000 : 1000
 1½ „ Glycerin
 700 g Salmiak

Nach dem Aufdruck und Trocknen wird durch den Mather-Platt bei 100° passiert, wobei die schweflige Säure entweicht und die Beize auf der Faser dissoziiert und unlöslich wird. Die endgültige Befestigung erreicht man beim sog. Degummieren, wo unter Einfluß alkalisch wirkender Salze: Silicate, Phosphate, Kreide u. s. w. auf der Faser unlösliches Chromhydroxyd niedergeschlagen wird. Das Degummieren erfolgt am besten im breiten Zustande auf der Degummiermaschine; das ist eine Rollenkufe, die im speziellen Falle ein Kreidebad (etwa 5–10 g pro l) enthält.

Die Ware passiert bei 65–70° mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 m pro Minute, dann wird sie nochmals auf der Haspelkufe ½ Stunde bei 50–60° mit demselben Kreidebad behandelt und hierauf gründlich gewaschen.

Durch Austarben in passenden Farbstoffen lassen sich die verschiedensten Töne erzeugen: Dunkelviolett, Dunkelblau, Modetöne u. s. w.

Dunkelviolett
 für 40 m Ware.
 200 g Alizarin VI 20%
 50 „ Prune O
 100 „ Calciumacetat 18° BÉ.
 100 „ Leim
 1 „ Fuchsin

Dunkelblau
 für 40 m Ware.
 500 g Delphinblau
 30 „ Prune O
 45 „ Kreuzbeerenextrakt 30°
 150 „ Kreide
 100 „ Leim
 2 „ Malachitgrün

Der Leimzusatz hat den Zweck, das Einfärben des Weiß zu verhindern. Es wird in üblicher Weise 1½ Stunden auf der Haspelkufe gefärbt, gespült, mit warmem Wasser behandelt, gewaschen und getrocknet. Um das Weiß ganz rein zu erhalten, gibt man ein Trockenchlor, dann folgt erneutes Waschen, Seifen und nochmaliges Trockenchlor.

Einfacher als der Färbeartikel ist für die Glattfärberei der Klotzartikel, bei dem die Klotzfarbe gleichzeitig den Farbstoff und die zur Fixierung nötige Beize

enthält. Es darf natürlich keine Fällung im Klotzbade eintreten, darum ist auch bei schwer löslichen Farben (Alizarin, Alizarin gelb u. s. w.) ein Zusatz gewisser Lösungsmittel, insbesondere Alkalien und Borax, geboten. Der Baumwollstoff wird am Foulard in bekannter Weise geklotzt, in der Hotflue getrocknet und durch einstündiges Dämpfen entwickelt. Hierauf folgt in üblicher Weise Waschen und Seifen.

Für das Verfahren eignet sich vor allem Alizarinblau als Bisulfitverbindung (Alizarinblau S, SW, SR u. s. w.), dann die zahlreichen Gallocyanine und ihre Derivate, die als Leukoverbindungen gut löslich sind und mit Chromacetat violett bis blaue Töne in verschiedenen Schattierungen ergeben. Wichtig sind diese Klotzdrucke hauptsächlich für nachfolgende Chloratätze.

Klotzblau.

150 g Alizarinblau SR in Teig 20%
 670 " Wasser
 50 " Tragantschleim 60:100
 50 " Essigsäure
 80 " Chromacetat 20° B \acute{e} .

Klotzviolett.

30 g Prune pur
 840 " Wasser
 50 " Essigsäure
 80 " Chromacetat 20° B \acute{e} .

c) Tonerdebeize. Zur Erzeugung des echtfarbigen Alizarinrots besitzt der Aufdruck von Tonerdebeize immerhin noch eine erhebliche Bedeutung, obgleich es in vielen Fabriken durch das p-Nitranilinrot (ev. p-Nitroanisidin- β -naphthol oder p-Chloranisidin- β -oxynaphthoesäureanilid) ersetzt worden ist.

Alizarinrot kann zwar auch als Dampf Farbe erzeugt werden, wie früher besprochen wurde; doch ist diese Ausführungsart bei schweren Deckern mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, und in solchen Fällen ist es vorteilhafter, die Tonerdebeize aufzudrucken, zu fixieren und in Alizarin auszufärben. Das erhaltene Rot muß dann noch entsprechend aviviert werden.

Je nach dem gewünschten Ton kann die Beize verschieden zusammengesetzt sein, meist wird Aluminiumacetat gebraucht.

Rotdruckfarbe.

1000 g Aluminiumacetat 16° B \acute{e} .
 50 " Zinnsalz
 60 " Chlorammonium
 5000 " gebrannte Stärkeverdünnung 500:1000

Rotdruckfarbe.

80 g Weizenstärke
 50 " gebrannte Stärke
 40 " Wasser
 800 " essigsaure Tonerde 7° B \acute{e} .
 15 " Olivenöl
 15 " Terpentin

 1000 g

Man druckt auf gebleichte Ware, hierauf wird die bedruckte Ware bei 80° im Mather-Platt gedämpft und kommt nun zum Degummieren. Das Verhängen in der Hänge ist nur noch in Fabriken üblich, die keinen Schnelldämpfer besitzen; man verhängt dann 24 Stunden bei 36° (30° feuchtes Thermometer). Das Degummieren erfolgt, wie bei den Chrombeizen erläutert, breit auf der Degummiermaschine bei 60°; zweckmäßig nimmt man pro 3000 l Wasser: 5 l Silicat 20° B \acute{e} ; 20 kg Kuhkot und 14 kg Kreide. Auch phosphorsaures Natrium und arsensaures Natrium sind gute Fixiersalze, insbesondere das letztere; doch ist sein Gebrauch vielfach gesetzlich verboten. Aus der Breitkufe kommend, werden die Stücke nochmals in der Haspelkufe im Strang $\frac{1}{2}$ Stunde bei 55–60° behandelt, wobei folgender Ansatz für 10 Stücke (à 40 m) empfehlenswert ist: 600 l Wasser, 6 kg Kuhkot, 2 l Silicat 20° B \acute{e} und 4 l Natriumphosphat 100:1000. Hierauf wird gründlich gewaschen, um die überschüssige Beize und die Fremdsalze zu entfernen, und dann zum Färben geschritten.

Je nach dem gewünschten Tone ist die Alizarinmarke entsprechend auszuwählen; dann ist eine Reihe von Zusätzen: Leim, Sumach, Tannin, Blut oder Albumin angezeigt, um das Weiß möglichst wenig einzufärben. Bei weichem Wasser ist auch ein Kalkzusatz vonnöten.

Hellrot

für 40 m Stoff.

450 g Alizarin für Rot 20%
 50 " Calciumacetat 18° B \acute{e} .
 50 " Kreide
 125 " Leim

Dunkelrot.

600 g Alizarin für Rot 20%
 200 " Sumachpulver
 50 " Calciumacetat 19° B \acute{e} .
 50 " Kreide
 125 " Leim
 1 " Fuchsin

Man färbt zweckmäßig in $1\frac{1}{2}$ Stunden, indem man nach und nach auf 60–65° ansteigt; dann wird gut gewaschen und im Kleibad (20 g pro l) $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50° behandelt, gewaschen und getrocknet. Um das braunliche Rot in das lebhafte Türkischrot umzuwandeln, ist eine Olung mit 50 g Türkischrotol (50%) pro l Wasser und nachfolgendes $1\frac{1}{2}$ –2stündiges Dämpfen notwendig. Ist das

Weiß stark eingefärbt, so gibt man 7 g Oxalsäure (mit Ammoniak neutralisiert) pro l Ölbad hinzu. Nach dem Dampfen wird gewaschen, dann 2mal bei 65° je eine 1/2 Stunde geseift, wieder gewaschen und getrocknet. Ev. muß dann noch gechlort werden.

Vorstehend ist die Ausführungsart für den Alizarinrotartikel mit Weiß beschrieben, der natürlich auch mit Anilinschwarz kondensiert werden kann. Die Entwicklung erfolgt beim Dampfen bzw. in der Warmhänge beim Fixieren der Tonerdebeize.

Außer Rot kann man auf Tonerdebeize nach einem ähnlichen Verfahren auch andere Alizarin-farbstoffe färben: Alizarinorange, Alizaringranat in Verbindung mit gelben Naturfarbstoffen; doch ist diese Ausführungsart selten. Für dunkle Töne verbindet man die Tonerdebeize mit der Eisenbeize; es kann z. B. folgende Druckfarbe Verwendung finden:

Tonerde-Eisenbeize.

5 l holzessigsaurer Tonerde
 3/4 " holzessigsaurer Eisen
 200 g Salmiak
 4 l gebrannte Stärkeverdünnung 1000:1000

Holzessigsaurer Tonerde.

56 1/4 kg Alaun
 56 1/4 " holzessigsaurer Blei
 2800 " Krystallsoda
 75 l Wasser

Die Fixierung erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Tonerdebeize. Auf diese Beize färbt man die dunkeln Töne, Bordeaux, Granat, Dunkelbraun u. s. w.

Dunkelgranat für 40 m Stoff.

400 g Alizarinmarron
 100 " Anthracenbraun
 50 " Kreide
 200 " Leim

Dunkelbraun für 50 m Stoff.

400 g Anthracenbraun 20%
 700 " Quercitronextrakt 30° Be.
 200 " Blauholz
 125 " Kreide
 100 " Leim
 3 " Methylviolett

Man färbt im Strang in üblicher Weise 1 1/2 Stunden bei 60–65°; dann wird gewaschen, gekleut wieder gewaschen und getrocknet. Nun folgt Chloren, hierauf Waschen und Seifen, dann Trocknen und erneutes Chloren.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß bei erheblicher Lieferung das Seifen auf der Continuemaschine in bekannter Weise erfolgen kann.

d) Eisenbeize. Die Eisenbeize dient, wie oben erwähnt, in Verbindung mit Tonerdebeize, dann aber auch allein für Lila und Violett mit Alizarin und für Dunkelgrün mit Dinitrosoresorcin.

Dunkle Eisenbeize für Grün.

10 1/2 l holzessigsaurer Eisen 14° Be.
 3 1/4 " Essigsäure 6° Be.
 1 " Glycerin
 44 " Stärkeverdünnung

Helle Eisenbeize für Lila.

350 g British Gum
 570 " Wasser
 30 " holzessigsaurer Eisen
 50 " Glycerin

1000 g

Nach dem Druck wird die Ware bei 80° im Mather-Platt fixiert bzw. in der Hänge (32/28°) 24 Stunden verhängt, dann degummiert und ausgefärbt.

Zur Erzeugung von Lila und Violett nimmt man reines Alizarin; man kann durch Aufsatz mit Methylviolett im Färbepade selbst schönen, da die basischen Farben auf die Beizenlacke aufziehen.

Das Dunkelgrün färbt man mit Dinitrosoresorcin:

Dunkelgrün für 40 m.

230 g Dinitrosoresorcin 50%
 1 1/2 " Methylenblau

Mittelgrün.

150 g Dinitrosoresorcin 50%
 2 1/2 " Methylenblau
 5 " Malachitgrün

Man färbt in 1 1/2 Stunden bis zum Sieden, dann wird gewaschen, getrocknet und gechlort. Mit anderen Farbstoffen bzw. durch Mischungen lassen sich auch andere Töne erzeugen; doch ist ihre Anzahl begrenzt.

Eine wichtige Färberei war früher die Schwarzfärberei mit Blauholz (vgl. Blauholz-färberei, Bd. II, 563), die allerdings vielfach durch den Anilinschwarzdruck ersetzt worden ist. Verhältnismäßig recht selten wird die gemischte Eisen- und Chrombeize, u. zw. unter anderem für dunkles Blau mit Alizarinblau benutzt. Für Einbädfärbungen dürften Eisenbeizen wohl nur selten in Betracht kommen.

II. Ätz- und Reserveverfahren.

Außerordentlich wichtig sind die Ätz- und Reserveverfahren, welche die mannigfachsten Anwendungen gestatten und die Druckereiindustrie so vielseitig

gestalten. Wie früher schon ausgeführt wurde, versteht man unter Ätze eine Farbe, die die Eigentümlichkeit hat, einen gefärbten Boden zu ätzen, wobei weiße Muster auf gefärbtem Grunde entstehen. Wird die Ätze selbst mit einem Farbstoff versetzt, welcher ihr widersteht und bei dem Ätzprozeß auf der Faser fixiert wird, so erhält man bunte Ätzmuster. Man kann aber auch farblose Beizen ätzen; beim nachherigen Ausfärben bleiben die geätzten Stellen weiß. Andererseits kann man durch Aufdruck einer geeigneten Substanz die Entwicklung oder Fixierung einer darüberfallenden Farbe verhindern; man spricht dann von Reserve. Auch die Reserve kann natürlich weiß oder gefärbt sein oder erst durch spätere Behandlungen angefärbt werden. Eine scharfe Grenze zwischen Ätze und Reserve ist natürlich schwer zu ziehen; es kann gegebenenfalls eine Ätze gleichzeitig den Boden ätzen, auf den sie aufgedruckt wird, und als Reserve unter einer überdruckten Farbe dienen; man bezeichnet sie dann als Ätzreserve. Wird die Ätzwirkung abgeschwächt, so kann man es erreichen, daß der gefärbte Grund nur teilweise geätzt wird; man spricht dann von Halbätzen. Ist in diesem Falle die Halbätze ebenfalls gefärbt, so entsteht durch Kombination der halbgeätzten Bodenfarbe mit der Ätzfarbe eine Mischfarbe. Es muß aber doch bemerkt werden, daß Halbätzen Schwierigkeiten für gleichmäßigen Ausfall bieten.

Die Herstellung der Ätzartikel erfordert eine größere Erfahrung, um die Stärke der Ätzen bzw. Reserven richtig vorausbestimmen zu können. Sie hängt natürlich nicht nur von der Tiefe des Bodens, der geätzt werden soll, ab, sondern auch von der Gravur, dem Muster u. s. w. Da naturgemäß die Ätzen oft scharfe Farben darstellen, muß andererseits auch wieder dafür gesorgt werden, daß die Faser nicht geschwächt wird, was besonders bei Oxydationsätzen sehr leicht eintritt. Die Einwirkung der Ätze und der Reserve kommt öfter erst beim Dämpfen zustande, sei es, daß sie durch die Temperaturerhöhung bedingt wird, sei es, daß die in der Druckfarbe enthaltenen Komponenten die beabsichtigte Reaktion eingehen. Gleichzeitig mit der Ätz- bzw. Reservewirkung kann dann die Entwicklung oder Fixierung der Bodenfarbe bzw. mitgedruckter Begleitfarben verbunden werden. In anderen Fällen wird die Ätzung bzw. Reserve durch entsprechende Nachbehandlung auf nassem Wege erreicht, ohne daß ein Dämpfprozeß nötig ist.

1. Basische Farben.

Die unter dem Namen Tanninätzartikel bekannte Ware wird in der Weise angefertigt, daß die mit Tannin-Antimon gebeizte Ware geätzt wird; durch nachheriges Ausfärben erhält man dann weiße Muster auf gefärbtem Grunde. Nach diesem Verfahren stellt man fast ausschließlich weiße Ätzungen her. Will man dagegen bunte Muster auf gefärbtem Grunde erzielen, so ist es zweckmäßiger, die fertig gefärbte Ware auszuätzen. Es kann dieses Verfahren natürlich auch für Weiß verwendet werden.

a) Ätzdruck der Beize. Am wichtigsten ist der Ätzdruck der Beize, der auf der Zerstörung des Tanningrundes durch Ätzalkali beruht.

Man beizt die Ware auf dem Foulard mit Tannin, u. zw. je nach der Tiefe der zu erzielenden Färbung mit einer Lösung von 10–50 g pro l, trocknet auf der Hotflue (bzw. läßt auch – seltener – einige Stunden aufgerollt liegen), passiert breit bei 35° im Rollenstand durch ein Antimonbad (15 g Brechweinstein und 1 g Kreide pro l), wäscht gründlich und trocknet. Die Ätzfarbe besteht aus verdickter Natronlauge.

Ätzweiß auf Tannin.	Ätzweiß auf Tannin
1 l Tragantseife 75:1000	200 g gebrannte Stärke
1 " Wasser	280 " Wasser
1 kg British Gum-Pulver	20 " Glycerin
1 " Ätznatron	500 " Natronlauge. 40° B _e .
	1000 g

Das Weiß ist nach der Tiefe der späteren Färbung und dem Muster entsprechend abzuschwächen. Es empfiehlt sich, die Farbe warm zu drucken, da sie in der Kälte leicht zäh wird und die Druckwalze mit einem Hauch überzieht. Um diesem Uebelstande zu begegnen, wird miltunter die Ware vor dem Bedrucken mit Chlorammonium (etwa 20 g pro l) präpariert; bei vorsichtigem Arbeiten erscheint diese Vorbereitung unnötig. Man dämpft nun $1\frac{1}{2}$ Minuten im Mather-Platt bei 100° mit trockenem Dampf, wobei die Lauge das Tannin an den bedruckten Stellen zerstört. Gleich nachher nimmt man $\frac{1}{2}$ Minute breit durch ein Schwefelsäurebad von $\frac{1}{2}$ –1° B ϵ und wäscht gründlich. Das Ausfärben erfolgt im Strang auf der Haspelkufe, wobei die Auswahl der besetzten Farben zur Erzielung eines guten Weiß von großer Wichtigkeit ist. Auch ist ein Zusatz von Leim bzw. von Alaun (2%) oder Brechweinstein (3%) vorteilhaft. Die Farbstoffmenge muß der Tanninmenge entsprechen; man färbt zunächst kalt aus, steigt dann langsam zum Kochen und färbt kochend 1 Stunde. Durch eine Behandlung mit warmem Wasser nach dem Färben wird das Weiß erheblich gereinigt; dann wird gewaschen, geseift, wieder gewaschen, getrocknet und schließlich durch Chloren das Weiß vollkommen geläutert.

Farbstoffe, die wie Methylenblau B das Weiß stark einfärben, sind möglichst zu vermeiden; besser sind in dieser Hinsicht die Kresylblau, Neumethylenblau N, die allein oder in Mischung mit Methylviolett und Krystallviolett für blaue Töne dienen. Für Dunkelblau sind Meldolablauf bzw. die Neublau, Echtbaumwollblau TAI u. s. w. geeignet, für Grün Malachitgrün und Brillantgrün allein oder in Verbindung mit Blau und Gelb (Thioflavin); für Rot-Violett und Rot benutzt man Tanninliotrop, Methylenliotrop O, Methylenviolett 3 RA, Safranin, ferner die verschiedenen Rhodaminmarken u. s. w.

Trotz der mäßigen Echtheit der erzielten Färbungen wird dieser Artikel auf Satinware mit nachfolgendem Silkfinish infolge des gefälligen, seidenähnlichen Aussehens der Ware in großen Mengen hergestellt.

Die Weißätze kann gleichzeitig als Reserve unter überdrucktem Anilinschwarz dienen; an den Stellen, wo das Schwarz auf die Ätze fällt, kommt es nicht zur Entwicklung, wird also abgeworfen.

Eine Druckfarbe, die z. B. 500 g Kaliumsulfid (45° B ϵ) pro kg enthält, wirkt als Halbätze; man erhält mit ihr hellere Muster der Grundfarbe. In Verbindung mit der Ganzätze kann man Weiß ev. auch in Verbindung mit Schwarz erzeugen.

Buntätzen werden nach dem Laugenätzverfahren kaum ausgeführt, es sei denn mit Küpenfarben, die sich mittels der alkalischen Druckfarbe fixieren lassen, nachher aber stark eingefärbt werden. Durch Aufdruck von Natriumaluminat kann man den Tanningrund ätzen und durch nachfolgende Passage durch Chlorammoniumlösung die Tonerde niederschlagen. Beim Ausfärben in einem basischen Farbstoff erhält der Tanningrund eine bestimmte Farbe, während die Tonerdebeize andersfarbig mit einem Beizenfarbstoff gefärbt werden kann; es ist diese Ausführung aber äußerst selten und sehr schwierig.

b) Ätzdruck der Farbe. Es kann auch der fertig glatt gefärbte Stoff ausgeätzt werden. Hierzu wird der Stoff zunächst, genau wie oben ausgeführt wurde, mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und dann in einem passenden basischen Farbstoff bzw. einem Gemisch ausgefärbt. Hierbei ist die Wahl der Farbstoffe so zu treffen, daß ihre Färbungen mit der zu bedruckenden Ätzfarbe ätzbar sind. Das Ätzen kann entweder durch Oxydation erfolgen — Oxydationsätzen — oder durch Reduktion — Reduktionsätzen. Beider Arten von Ätzen bedient man sich auch in anderen Fällen. Die Oxydationsätze besteht aus Natriumchlorat, gelbem oder rotem Blutlaugensalz als Sauerstoffüberträger und einer organischen Säure, die als solche oder in Form ihres Ammoniumsalzes zur Verwendung kommt. Für sehr starke Ätzungen gebraucht man wohl auch das leicht zersetzliche Aluminiumchlorat in Verbindung mit Natriumchlorat; dann ist große Vorsicht geboten, da der Stoff sehr leicht angegriffen wird. Die Oxydationsätze dient übrigens auch für Beizenfarbstoffe, Indigo, Schwefelfarben, so daß sie später noch ausführlicher besprochen wird.

Die Oxydationsätze dient besonders auf Setoglaucin, Setocyanin, ferner auf Türkisblau allein oder mit Methylviolett zusammen zur Herstellung weißer und bunter Muster. Durch Zugabe oxydations-echter Farbstoffe kann man natürlich Buntätzen erzeugen, so mit Chrysophenin oder Chromgelb für Gelb, Cyanosinlack für Rosa, Zinnober für Rot u. s. w. Bei Lackfarben ist ein Zusatz von Albumin zur Befestigung notwendig. Das begleitende Schwarz ist Lackschwarz oder Noir réduit. Die Chloratätzen verlangen vorsichtiges Trocknen, dann ein- oder mehrmalige Passage durch den Mather-Platt bei starkem Dampf und bei Buntätzen, Waschen im breiten Zustande und sofortiges Trocknen, um ein Abblecken zu verhindern.

Die basischen Farbstoffe lassen sich auch mit Reduktionsätzen teilweise ätzen, und man benutzt daher solche Ätzen für Ganz- und Halbätzen sowie Konversions-effekte. Die Verwendung der Sulfit- und Hydrosulfitätzen setzt allerdings eine genaue Kenntnis des Verhaltens derjenigen Farbstoffe voraus, die zur Verwendung kommen.

So ist Neumethylenblau N in hellen Tönen mittels Sulfits (Druckfarbe; 500 g Kaliumsulfit 45° BÉ; 300 g British Gum-Pulver, 200 g Wasser) ätzbar, dagegen nur teilweise ätzbar in dunklen Tönen. Man erhält daher in letzterem Falle eine Halbätze bzw. bei Zugabe eines beständigen Farbstoffs (z. B. Thioflavin) eine Grünätze. So ist auch möglich, bunte Ätzen mit basischen Farbstoffen auf Tanninfarbengrund zu erzeugen.

Man kann die basischen Farben auch mit starker Natronlauge, weiter mit Zinn-oxydulnatron, dann auch mit alkalischem Hydrosulfit ätzen. Meist ist dann nach dem Dämpfen ein Abziehen mit verdünnter, kochender Ameisensäure zweckmäßig. Doch ist im allgemeinen das Weiß weniger gut als nach dem Tanninätzverfahren.

Eher eignen sich diese Ätzerfahren für Buntätzen mittels in alkalischem Medium fixierbarer Farbstoffe, wie z. B. der Küpenfarben; doch erscheint die Kombination der sehr echten Küpenfarben mit den wenig echten basischen Farben wenig empfehlenswert. Safraninazofarbstoffe (Indaminblau, Naphthindon) können mit Zinnsalz rot geätzt werden; allerdings ist es empfehlenswert, das Rot durch Zusatz von Rhodamin zur Ätzfarbe zu schönen.

c) Reserve unter basischen Farben. Eine Druckfarbe, die größere Mengen Antimonoxyd enthält, kann eine überwalzte, gewöhnliche Tannindampffarbe abwerfen, indem sie die Befestigung des Lackes durch Unlöslichmachen verhindert. Zur Herstellung genügend konz. Druckfarben verwendet man Natronbrechweinstein bzw. Brechweinstein und Kochsalz, ev. unter Zusatz von Zinksulfat, und organische Säuren. Die Reserve kann auch gegebenenfalls angefärbt werden, wodurch bunte Reservemuster entstehen.

2. Beizenfarbstoffe.

Das Ätzen bzw. Reservieren der Beizenfarbstoffe kann in verschiedener Weise bewerkstelligt werden. Man kann auch hier entweder die fertige Färbung ätzen oder ihre Entwicklung verhindern, indem man die Beize ätzt, auf der die Ausfärbung stattfinden soll, oder eine Reserve auf die nicht entwickelte Färbung aufdrucken. Alle diese verschiedenen Verfahren sind in Anwendung; welchem von ihnen der Vorzug zu geben ist, hängt wesentlich ab von dem beabsichtigten Endresultat.

a) Ätzen der Beizen. Im Prinzip wird dieser Artikel, der früher große Bedeutung besaß, jetzt aber der umständlichen Fabrikation wegen weniger wichtig geworden ist, so ausgeführt, daß der Stoff mit der Metallbeize vorgebeizt wird. In Betracht kommen: Tonerdebeizen, Eisenbeizen, Chrombeizen bzw. Gemische derselben, z. B. Tonerde-Eisenbeize.

Für Chrombeizen wird mit Chrombisulfit von 4–8° BÉ. breit geklotzt und dann auf der Hotflue getrocknet. Man druckt nun auf die so vorbereitete Ware eine Ätzfarbe auf, welche hauptsächlich aus Citronensäure (ev. Citrat mit Bisulfat für starke Ätzen) besteht und deren Stärke sich nach dem zu ätzenden Boden richtet, und passiert 2 Minuten durch den Mather-Platt. Hierbei wird die Befestigung der Chrombeize an den Stellen verhindert, wo die Säure aufgedruckt wurde, während sich an den anderen Orten durch die Dissoziation der Beize Chromoxydhydrat niederschlägt. Beim nachfolgenden Degummieren, welches genau wie beim Beizendruck erfolgt, wird die Befestigung der Beize vervollständigt, während die geätzten Stellen geläutert werden. Auch das Ausfärben erfolgt genau wie früher, so daß auf das frühere Kapitel verwiesen werden kann. Außer der Chrombisulfitbeize wird mitunter auch die alkalische Chrombeize gebraucht, die allerdings teurer ist und nur helle Töne liefert.

Die Ätzung der Tonerdebeize erfolgt in ähnlicher Weise; zum Beizen dient meist Tonerdeacetat in der wünschenswerten Konzentration, für Rot ev. unter Zusatz von Zinnsalz.

Für Eisenbeizen findet wohl nur holzessigsaures Eisen Verwendung. Zu bemerken wäre, daß Tonerde- und Eisenbeizen nur bei 80° gedampft werden. Auch die Degummierung und das Ausfärben werden genau wie früher ausgeführt; bei Alizarinrot ist auch eine nachträgliche Ölung und ein Dämpfen der Ware notwendig. Vielfach wird der Ätzartikel auf Beizen mit Anilinschwarz verbunden; so ist z. B. der Schwarz-Rotartikel mit Weiß sehr beliebt.

Die Zusammensetzung der Klotzbader und der Ätzen möge aus folgenden Formeln ersehen werden:

Tonerdebeize für Rot.

- 1 l Tonerdeacetat 16° Bé.
- 50 g Zinnsalz
- 50 " Salmiak
- 4 1/2 l Wasser
- 1/2 " gebrannte Stärkeverdünnung 500:1000
- 0,2 g Fuchsin (zum Blenden)

Eisenbeize.

- 10 1/2 l Eisenpyrolignit 14° Bé.
- 24 " Wasser
- 4 " Gummiwasser 400:1000
- 4 " Essigsäure
- 1 " Glycerin

Chrombisulfitbeize.

- 8 l Chrombisulfit 22° Bé.
- 10 " Wasser
- 2 1/2 " gebrannte Stärkeverdünnung 500:1000
- 1 1/2 " Glycerin
- 700 g Salmiak

Tonerde-Eisenbeize.

- 5 l holzessigsäure Tonerde
- 3/4 " Eisenpyrolignit 14° Bé.
- 250 " Salmiak
- 15 " Wasser

Holzessigsäure Tonerde.

- 55 kg Alaun in 45 l Wasser
 - 55 " holzessigsäures Blei in 30 l Wasser
 - 2 3/4 " Krystallsoda
- Alaun und Bleisalz für sich heiß lösen, mischen, nach dem Erkalten die Krystallsoda zugeben, absetzen lassen, abziehen.

Ätzweiß I.

- 10 l Citronensaft
- 10 kg gebrannte Stärke
- 12 " Citronensäure
- 8 l Wasser
- 50 g Alkaliblau (als Blende)

Ätzweiß II.

- 100 g Kaolin
- 200 " Citronensäure
- 700 " Gummiverdünnung

b) Reservieren der Beizenfarben. Drückt man verdickte organische Säuren, insbesondere Weinsäure und Citronensäure, oder ihre Alkalisalze auf weißen Stoff und überdruckt dann mit Beizendampffarben, so wird beim Dämpfen die Lackbildung durch die organischen Säuren verhindert, und man erhält dann weiße Reserven unter farbigen Mustern. Da die Beizenfarben mindestens 1 Stunde gedämpft werden, muß natürlich die Zusammensetzung der Reserve eine solche sein, daß keine Faserschwächung eintritt. Nach dem Dämpfen passiert man durch ein Kreidebad, wäscht und seift.

Die Reserve kann auch auf die nicht entwickelten Dampffarben aufgedruckt werden, ebenso auf glatt geklotzte Ware und mit Aufdruck anderer Farben verbunden werden. Bei Herstellung von Rot und Rosa mit Alizarinrot ist ev. eine vorherige Ölung nötig, wenn nicht die neueren Druckfarben mit Öl zur Verwendung kommen. So werden nach diesem Verfahren z. B. rote und weiße Muster auf hellrosa Grund ausgeführt (Tonerdebeize) oder Dunkelviolett und Weiß auf Helllila (Eisenbeize).

Den mehrfarbigen Artikel kann man auch in der Weise ausführen, daß man die Dampffarben auf Weiß druckt, wobei man den hellen Farben Citrat zufügt und für Weiß reine Reserve gebraucht, dann wird 1 Stunde gedämpft und, ohne zu waschen, mit Rosa überpflatscht, wieder gedämpft, gewaschen und geseift.

Die Verwendung der Reservemethode ergibt sich aus folgenden Vorschriften:

Weißreserve unter Dampfrota oder -violett.

- 300 g British Gum Pulver
 - 600 " Wasser
 - 50 " Kaolin
 - 30 " Citronensäure
 - 20 " Natriumcitrat 28° Bé.
-
- 1000 g

Weißreservestammfarbe.

- 2 kg Citronensäure
- 1 1/2 l Ammoniak
- 4 " Gummiwasser
- 1 kg Zinnoxidteig
- 1 " Zinnsalz

Natürlich kann dasselbe Verfahren auch Anwendung finden auf die Dampfklotzfarben, die mit Beizenfarbstoffen hergestellt sind; doch sei bemerkt, daß hier, wie beim Rosa und Violett, eher wohl die nachfolgenden Oxydationsätzen gebraucht werden.

c) Ätzen der fertigen Färbungen. Vielfach zieht man es vor, die fertigen Färbungen zu ätzen. Einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist die Chloratätze, welche im wesentlichen aus Natriumchlorat, Ferro- und Ferricyanalkalium und einer organischen Säure, Weinsäure oder Citronensäure bzw. deren Alkalisalzen, besteht.

Die Zusammensetzung kann sich in ziemlich weiten Grenzen ändern; die Stärke richtet sich nach der Tiefe der zu ätzenden Färbung. Meist wird die Ätzwirkung durch kurzes Dämpfen (3–6 Minuten) bei 100° im Mather-Platt erreicht; es gibt aber entsprechend zusammengesetzte Chloratätzen (insbesondere mit Ferrocyanalkalien), die ein längeres Dämpfen gestatten. Will man Schwarz gleichzeitig aufdrucken, so benutzt man Lackschwarz oder Blauholzschwarz, nicht aber Anilinschwarz. Die Chloratätze gestatten, auch bunte Ätzungen durchzuführen, indem man ihr chloratbeständige Farbstoffe einverleibt; meistens sind es Mineralfarben oder Lacke, die durch Zusatz von Albumin befestigt werden

müssen. Für die technische Ausführung der Chloratätze dienen die Vorsichtsmaßregeln, welche bereits bei früherem Anlaß zur Sprache kamen.

Chloratätze-Stammfarbe.

1 l Aluminiumchlorat
150 g Stärke
350 „ Natriumchlorat
350 „ Bariumchlorat
150 „ Tonerdesulfat
100 „ Alaun
60 „ rotes Blutlaugensalz

Ammoniumcitrat 25°.

5 kg Citronensäure
6¼ l Ammoniak 20° B \acute{e} .

Aluminiumchlorat 23°.

50 kg Tonerdesulfat
50 l warmes Wasser
13 kg Kaliumchlorat,
krystallisieren lassen und die klare Flüssigkeit abhebern.

Chloratätze-Druckfarbe.

1 kg Stammfarbe
375 g Ammoniumcitrat
175 „ Tragantschleim

d) Ätzen von fertig gefärbtem Türkischrot. Das Ätzen von fertigem Türkischrot verlangt eine besondere Besprechung. Man kann, wie früher ausgeführt wurde, weiße Ätzmuster auf Türkischrot erhalten, indem man die Tonerdebeize mit Citronensäure ausätzt und dann ausfärbt. Auf diesem Wege können in einfacher Weise allerdings nur weiße Muster auf rotem Grunde mit oder ohne Anilinschwarz erhalten werden. Will man aber buntfarbige Muster erzielen, wobei als Illuminationsfarben außer Weiß und Schwarz noch Gelb, Grün und Blau in Betracht kommen, so muß das fertige Alizarinrot geätzt werden.

Die Stücke werden daher zunächst glatt in Alizarinrot nach dem sog. Neutrotverfahren (s. Alizarinfärberei, Bd. I, 207) ausgefärbt. Es sei hier nur kurz erwähnt, daß hierzu die folgenden Operationen nötig sind: Ölen des Stoffes, Trocknen, Dämpfen der Ölbeize, Beizen in basisch schwefelsaurer Tonerde, Ausfärben in Alizarin, Dämpfen und Avivieren. Es gibt allerdings verschiedene Verfahren, um das gewünschte Endresultat zu erzielen; doch muß bemerkt werden, daß die Art der Ausführung für eine glatte Ätzung von Wichtigkeit ist, da sich nicht alle Alizarinrot gleich leicht ätzen lassen.

Der auf der Faser befestigte Lack besteht aus Farbstoff (Alizarin bzw. Homologen), Tonerde, Kalk, Fettsäure mit oder ohne Zinn, und ist bekanntlich gegen verdünnte Säuren widerstandsfähig, wird dagegen von starken Alkalien sowie bei energischer Oxydation zerstört. Die älteste Art der Ätzung rührt von D. KOEHLIN her (1807) und wird in der Chlorkalkküpe ausgeführt. Der zu ätzende türkischrote Stoff wird mit verdickter organischer Säure bedruckt und passiert hierauf breit ein mit Kalk alkalisch gehaltenes Chlorkalkbad von 8–10° B \acute{e} , in welchem der Lack an den bedruckten Stellen zerstört und das Alizarin zu gechlorten, farblosen Phthalsäuren oxydiert wird. Durch Zusatz von Bleisalzen zur Ätze und nachfolgende Passage durch Bichromat erhält man Gelb; das Blau entsteht aus Berlinerblau, in Oxalsäure gelöst, und das Grün aus einem Gemisch von Gelb und Blau. Außerdem kann noch Schwarz hinzukommen. Man erhält auf diese Weise einen prachtvollen Ätzartikel, der vollkommen lichtecht ist und jetzt noch in unveränderter Weise zur Ausführung kommt.

Nach einem anderen Verfahren kann man Türkischrot auf alkalischem Wege ätzen, indem man die oben erwähnte Zersetzlichkeit des Türkischrotlacks durch starke Alkalien benutzt. Diese Ausführungsform ist hauptsächlich Spezialität einiger russischer Firmen¹. Die Ätzwirkung der alkalischen Farbe wird unterstützt durch Zusatz von Zinnsalz und Silicat. Für Gelb nimmt man Plumbat und für Blau Indigo; dann muß aber der Stoff vorher in Glykose präpariert, bzw. die Glykose der Druckfarbe zugeführt werden. Das Grün entsteht aus Blau und Gelb, dann kann selbstredend auch Schwarz mit verbunden werden. Zum Ätzen wird nach dem Bedrucken gedämpft im Mather-Platt; dann kochend durch Silicatlösung gezogen (20 g pro l), gewaschen und das Gelb bzw. Grün in saurem Kaliumbichromatbad entwickelt.

Der so erzeugte Artikel ist in der Schönheit der Ausführung dem auf der Chlorkalkküpe erhaltenen vollkommen gleich; die bei letzterem mitunter auftretende Faserschwächung wird aber vermieden. Neuerdings benutzt man wohl auch alkalisches Hydrosulfit als Ätzmittel auf Alizarinrot, wobei die Glykosepräparation wegfällt. Zur Illumination kann man dann Küpenfarben gebrauchen (Indanthrengebl, Indigo u. s. w.), die in der Echtheit den Mineralfarben wenig nachstehen.

Alkalische Ätze.

50 g Dextrin
50 „ gebrannte Stärke
250 „ Wasser
100 „ Schlämmkreide 1:1
100 „ Kaolin 1:1,
auskochen, abkühlen auf 50°, dann
300 „ Rongalit C
150 „ Ätznatron fest
1000 g

Nach dem Drucken 5 Minuten dämpfen, bei 50° spülen, leicht säuern, nochmals spülen, bei 60° seifen.

¹ Vgl. WLAD. TRIAPKINE, Rougeage du rouge turc par la méthode alcaline. Paris 1899.

e) Ätzen von Galloxyaninfarben. Eine besondere Besprechung verdienen auch die Galloxyaninfarben, welche ebenfalls von der Chloratätze sehr leicht geätzt werden; es kann der so ausgeführte Artikel in blauen Tönen mit dem Tanninätzartikel in Konkurrenz treten; doch sind die erhaltenen Färbungen erheblich echter.

Die Ausführung erfolgt in der Weise, daß die betreffenden Farbstoffe mit Chromacetat aufgeklotzt werden, dann wird in der Hotflue getrocknet, die Oxydationsätze aufgedruckt, $\frac{1}{2}$ Stunde gedämpft, warm chromiert (5 g im l), gewaschen und geseift. In anderen Fällen kann es empfehlenswert sein, die geklotzte Färbung zuerst durch Passage durch den Mather-Platt zu entwickeln oder ganz auszudämpfen. Für diese Fabrikation eignen sich eine ganze Reihe von Farbstoffen, wie Modernviolett, Marineblau M4, Chromazurin E, Chromophenin DX und FKN entweder allein oder gemischt und ev. in Verbindung mit Hämatoxylin oder Kreuzbeerenextrakt.

Klotzfarbe.

15 g	Marineblau M4, Pulver
740 "	warmes Wasser
100 "	Tragantwasser 50 : 1000
20 "	Glycerin
75 "	Essigsäure 40 %
50 "	Chromacetat 20° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Klotzfarbe.

30 g	Modernviolett, Pulver
300 "	Wasser
3 "	Hydrosulfit NF
35 "	Essigsäure 40 % bzw. Ameisensäure
60 "	Tragantwasser 60 : 1000
25 "	Glycerin
457 "	Wasser
90 "	Chromacetat 20° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Chloratätze.

{	375 g	Stärke-Tragantverdickung
	200 "	Natriumchlorat
	100 "	Kaolin
	100 "	Wasser
	50 "	Ferrocyankalium
{	50 "	Citronensäure
	50 "	Weinsäure
	75 "	Wasser
<hr/>		1000 g

3. Direkte Farbstoffe.

Während der direkte Druck der substantiven Farben im allgemeinen nur untergeordnete Bedeutung besitzt, ist der Ätzdruck erheblich wichtiger. Die Ätzung beruht auf der Tatsache, daß die Azofarben durch Reduktion gespalten werden, wobei vielfach farblose Reduktionsprodukte entstehen. Es gibt aber auch Azofarbstoffe, die durch Reduktion nur unvollkommen entfärbt werden, und endlich solche, die nicht oder kaum angegriffen werden (Primulinfarbstoffe); solche sind natürlich in der Verwendung ausgeschlossen. Besonders vorteilhaft zum Ätzen sind die diazotierten und entwickelten Farben (Diazolichtfarben [Bayer], Diazanilfarben [M. L. B.], Diaminazofarben [Cassella] u. s. w.) sowie die durch Kupplung mit Diazo-p-nitranilin entwickelten Färbungen (Parafarben [Bayer], Diaminnitrazolfarben [Cassella] u. a. m.). Die mit Metallsalzen nachbehandelten Töne sind dagegen meist bedeutend schwerer ätzbar.

Zum Ätzen benutzt man entweder die Zinnsalzätze oder neuerdings mehr die Hydrosulfitätze, während die Zinkstaubätze wohl nur noch ausnahmsweise in Betracht kommt.

a) Zinnsalzätzen. Zu beachten ist bei der Zinnsalzätze, daß Zinnsalz beim Dämpfen den Stoff angreift; es muß daher durch Zusatz von Natriumacetat die Salzsäure abgestumpft werden. Man kann auch Zinnacetat gebrauchen, welches man durch Doppelumsetzung aus Zinnsalz und Bleiacetat oder durch Auflösen von Zinnoxidul in Essigsäure herstellt.

Die Zinnacetatätze gibt ein gelbliches Weiß; man erhält es reiner, wenn die Abstumpfung der Salzsäure mit Rhodanmonium statt mit Natriumacetat erfolgt. Noch besser wirkt ein Zusatz von Ferrocyankalium oder, wenn man bei der Fertigstellung die geätzte Ware durch ein warmes, verdünntes Bad mit Ätzlauge zieht. Die Konzentration der Ätze sowie ihre Zusammensetzung richten sich nicht

nur nach dem zu ätzenden Farbstoff, der Intensität des Bodens und der Tiefe der Gravüre, sondern auch nach der Dämpfart. Vielfach wird nur 3–5 Minuten im Mather-Platt gedämpft, in anderen Fällen dagegen $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde im Dampfkessel. Neben Weiß kann man auch in einfacher Weise Buntätzen herstellen, wozu vornehmlich basische Farben dienen, die zinn Salzbeständig sind, wie Auramin, Thioflavin, die Rhodamine, Methylviolett, Methylenblau, Malachitgrün u. s. w. Eine bessere Fixierung erreicht man durch Tanninzusatz zur Druckfarbe. Für die Gelbätze dienen mitunter noch Kreuzbeeren; man kann auch Beizenfarbstoffe, z. B. Gallaminblau, unter Zusatz von Chromacetat verwenden. Bei basischen Farben wird nach dem Dämpfen ein Brechweinstein-Kreidebad, bei Chromfarben ein Kreidebad, bei Gallocyaninfarben ein schwaches Chrombad gegeben. Die Verwendung von Lack bzw. Albuminfarben zur Illumination ist unbedeutend.

Zinnätze für kurzes Dämpfen.

575 g	saure Stärke-Tragantverdickung
250 "	Zinnsalz
50 "	Essigsäure 6° Bé.
125 "	Natriumacetat
<hr/>	
1000 g	

Zinnätze für längeres Dämpfen.

125 g	Weizenstärke
210 "	Dextrin
625 "	Zinnacetat 18° Bé.
40 "	Citronensäure
<hr/>	
1000 g	

Buntätze.

30 g	Farbstoff
100 "	Essigsäure
250 "	Gummi 1000 : 1000
120 "	Tanninlösung 1 : 1
500 "	Ätzweiß
<hr/>	
1000 g	

b) Hydrosulfitätze. Früher wurde wohl auch Bisulfit und Zinkstaub als Ätze benutzt, die als wirksamen Bestandteil Hydrosulfit enthält, aber beim Walzendruck Übelstände aufwies, da sich der Zinkstaub leicht in die Gravüre einsetzt. Eine bescheidene Verwendung dürfte die Bisulfit-Zinkstaubätze ihrer Billigkeit wegen nur noch im Handdruck finden. Ein bequemes und für den Stoff ungefährliches Ätzmittel ist das Hydrosulfit, das in Form der beständigen Formaldehydpräparate sich einer ausgedehnten Verwendung erfreut.

Auch hier richtet sich selbstredend die zum Ätzen verwendete Menge Hydrosulfit nach der Tiefe der Grundfarbe, der Stärke der Gravüre, den zu ätzenden Farbstoffen. Um bei gerauhter Ware ein zu tiefes Eindringen der Ätzfarbe zu verhindern, setzt man wohl Bariumsulfat, Lithopon oder Zinkweiß zu, die gleichzeitig auch als Blende für das Weiß dienen.

Buntätzen kann man hier auch erzielen durch Zusatz von hydrosulfitbeständigen basischen Farben: Auramin, Thioflavin, Euchrysin, Thioninblau, Rhodamin u. s. w. oder Chromfarben (z. B. Gallocyaninderivaten) unter Zusatz von Chromacetat. Es ist mitunter auch eine Verwendung von Küpenfarben üblich, obgleich der Echtheitsunterschied zwischen der Bodenfarbe und den Buntfarben gegen eine solche Verwendung sprechen sollte. Als Begleitschwarz kann Blauholzschwarz, Schwefelschwarz oder Anilinschwarz dienen. Nach dem Drucken wird getrocknet und im Mather-Platt 3–5 Minuten gedämpft. Hierbei ist zu beachten, daß der Dämpfer möglichst luftfrei sei und die Temperatur möglichst 100°, besser noch 102–105° erreiche, was durch Einlegen von Heizröhren u. s. w. zu erzielen ist. Nach dem Dämpfen werden die Weißätzen gewaschen; bei Buntätzen empfiehlt es sich, die Stücke liegen zu lassen, um die Reoxydation der Leukoprodukte auf der Faser herbeizuführen. Dann passiert man durch ein Brechweinstein- bzw. schwaches Chrombad, wäscht und seift.

Ätzweiß I

250 g	Rongalit C
750 "	Gummiwasser 1 : 1
<hr/>	
1000 g	

Buntätze mit basischen Farben.

30 g	basischer Farbstoff
40 "	Acetin
180 "	Wasser
250 "	Stärke-Tragantverdickung
60 "	Phenol
100 "	Tannin 1 : 1
175 "	Rongalit C
165 "	Gummi 1 : 1
<hr/>	
1000 g	

Ätzweiß II.

200 g	Rongalit C
600 "	Neutrale Verdickung
100 "	Zinkweiß
100 "	Wasser
<hr/>	
1000 g	

Buntätze mit Chromfarben.

50 g	Teigfarbstoff
200 "	Wasser
500 "	Stärke-Tragantverdickung
150 "	Rongalit C
100 "	Chromacetat 20° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Buntätze mit Küpenfarbstoff.

400 g Thioindigoscharlach 2 G Teig
 300 „ British Gum-Verdickung 1:1
 120 „ Rongalit C
 180 „ Natronlauge 40° Be.

1000 g

Die Zusammensetzung der Druckfarben entspricht in dunklen Tönen den bei den Naphtholazofarben üblichen; bei hellen Färbungen muß entsprechend abgeschwächt werden.

Es muß endlich bemerkt werden, daß sich für die Hydrosulfitätze wie für die Zinksalätze nur solche Farbstoffe eignen, die von diesen Reduktionsmitteln bis zur Entfärbung gespalten werden. Ob dies der Fall ist, kann im allgemeinen nur durch den Versuch festgestellt werden. Die Handbücher der Farbenfabriken enthalten die diesbezüglichen Angaben, die ihres Umfangs wegen hier nicht wiedergegeben werden können.

4. Küpenfarben und Schwefelfarben.

Die wichtigste Küpenfarbe ist der Indigo, der in gewaltigen Mengen zur Erzeugung von blauen Färbungen gebraucht wird. Diese sind durch ihre Echtheit ausgezeichnet und vor allem auch dadurch, daß die erhaltenen Töne beim Gebrauch, insbesondere beim Waschen, ihre reinblaue Farbe beibehalten, während die meisten Ersatzprodukte aus anderen Körperklassen hierbei grau und unansehnlich werden. Die Erzeugung weißer und bunter Muster auf küpenblauem Grunde gehört daher zu den wichtigsten Aufgaben der Drucktechnik; sie ist auf zahlreiche Arten gelöst worden, die alle ihre bestimmten Verwendungsgebiete aufweisen. Entweder kann man nun das Anfärben der Weißware beim Küpen verhindern, also auf dem Reservewege das Ziel erreichen, oder durch Ätzen des blaugefärbten Gewebes die erwünschte Illumination bewerkstelligen. Beide Wege können dann wieder in sehr verschiedenartiger Form zur Ausführung gelangen.

a) Reserven unter Indigo. Die mechanischen Reserveverfahren unter Indigo gehören zu den allerältesten Druckverfahren und sind bereits in der historischen Einleitung erwähnt worden. Sie haben jetzt noch im Orient eine große Bedeutung. Wichtig ist in Europa der Pappdruck, der in den Blaufärbereien vielfach noch mit der Perrotine durchgeführt wird und eine bedeutende Industrie darstellt. Der Vorteil des Reserveartikels besteht darin, daß die Ware in keiner Weise angegriffen wird, was bei den oxydierenden Ätzen nicht immer zu vermeiden ist. Dagegen ist die Ausfärbung umständlich, da sie hauptsächlich auf dem Sternreifen erfolgt, was viel Arbeit verursacht.

Die Pappreserven enthalten außer der Verdickung (am besten Gummi) einerseits Substanzen, wie Bleisulfat, Bariumsulfat, Pfeifenton, dann auch Öle und Fette, welche mechanisch wirken und das Eindringen der Küpenflotte in die Faser verhindern, andererseits chemische Agenzien, wie oxydierend wirkende Kupfer- und Bleisalze, welche die Abscheidung einer feinen Indigohaut bewirken und demselben Zweck dienen. Außerdem kann die Wirkung der Reserve noch durch andere Zusätze, anorganische oder organische Salze und Säuren, unterstützt werden. Neben Weiß als Hauptfarbe können noch Gelb, Orange, Olive, Hellblau und Grün erhalten werden. Gelb und Orange entstehen aus den Bleisalzen im Pappdruck durch nachfolgendes Chromieren, Hellblau durch Aufdruck von Weißreserve auf hellblau gefärbtem Grund, Grün bzw. Mischfarben mittels Buntreserven auf hellem Blaugrund. Außerdem können Rot und Rosa mit Eisfarben auf naphtholiertem Gewebe hergestellt werden.

Der Aufdruck der Reserven erfolgt auf gestärktem Gewebe, das vorher zweckmäßig kalandriert wurde, u. zw. vielfach noch von Hand oder auf der Perrotine, teilweise auch auf dem Rouleau. Nachher verhängt man zum Härten der Reserve in der Warmhänge und färbt nach vorhergehender Quellung in Atzkalkmilch (6%) im Sternreifen auf der Zinkkalk- oder Eisenvitriolküpe, wobei nach jedem Zug der Sternreifen umzukehren ist. Es scheint, daß man durch Aufklotzen von alkalisch wirkenden Substanzen, Atznatron und Soda, auf die mit Pappreserven bedruckten Stücke die Ausfärbung auch auf der Continuiefärbemaschine vornehmen kann. Nach dem Färben wird getrocknet, dann breit gesäuert und gewaschen. Bei Gelb und Orange behandelt man mit Kalkwasser und chromiert hierauf. Das Orange-Entwickeln erfolgt im Chrombade unter Zusatz von Ätzkalk.

b) Oxydationsätzen auf Indigo. Der Indigo wird durch Oxydationsmittel glatt in Isatin bzw. in weiter abgebaute Oxydationsprodukte übergeführt, die entweder in Wasser oder in verdünnten Alkalien löslich sind und daher von der Faser leicht entfernt werden können. Hierauf beruht eine Reihe von Ätzverfahren, für welche als Oxydationsmittel Chromate, Chlorate bzw. Bromate, Nitrate, selten Ferricyankalium gebraucht werden.

Chromsäureätzung. Die älteste Oxydationsätze verwendet Chromate, welche in verdicktem Zustand auf den küpenblau gefärbten Grund aufgedruckt werden. Eine darauffolgende Passage durch ein Säurebad (50 g Schwefelsäure, 50 g Oxalsäure pro l bei 60°) bewirkt die Ätzung.

Die Oxalsäure ist nicht zu entbehren; sie kann aber auch in Form von Calciumoxalat der Druckfarbe zugesetzt werden. Die Konzentration der Druckfarbe hängt von der Tiefe des zu ätzenden Blau ab; für ein dunkles Blau benötigt man etwa 200 g Bichromat. Der Nachteil der Chromatätzung ist der fast unvermeidliche Faserangriff durch die Chromsäure, der sich durch Zutaten gewisser reduzierender Körper, wie Glycerin, Leigomme, Stärkesirup u. s. w. zum Säurebad vermindern, aber nicht ganz beheben läßt. Besonders fühlbar macht sich die Schwächung bei alkalischer Nachbehandlung (z. B. Seifen).

Wichtig ist die Chromatätze weiter für Buntätzen, welche in der Weise erzeugt werden, daß der aus neutralem Chromat in der nötigen Konzentration bestehenden Druckfarbe unlösliche Pigmente, Zinnober, Chromgelb und -orange, GUIGNETS Grün, Berlinerblau, dann Lacke künstlicher Farbstoffe, Chrysophenin, Cyanosin, p-Nitranilin- β -naphthol u. s. w., einverleibt werden und außerdem Albuminverdickung zugesetzt wird. Beim Passieren durch das Säurebad wird der Indigogrund geätzt und das Albumin koaguliert, wobei der Farbstoff auf der Faser haften bleibt. Der auf diese Weise erzeugte Buntätzartikel gehört zu den allerwichtigsten Fabrikationen der Textilindustrie. Durch Aufdruck von Diazo-p-nitranilin mit Chromat auf das naphtholierte Gewebe kann man lebhaftere Rotätzen erzielen; doch erhält man dann kein reines Weiß, weil dieses durch die Oxydationsprodukte des Naphthols getrübt wird.

Chromatätze für Weiß.	Chromgelbätze.
180 g Natriumbichromat	400 g Chromgelbteig 60%
270 „ heißes Wasser	100 „ Albuminwasser 1:1
64 „ Soda	70 „ Natriumbichromat
280 „ gebrannte Stärke	20 „ Ammoniak
200 „ Wasser	410 „ Starke-Tragantverdickung
1000 g	1000 g

Rot auf naphtholierem Stoff 20 l.

1500 g Nitrosamin in Teig
375 „ Wasser
600 „ Salzsäure 22° Bé.
1/2 Stunde rühren, dann
375 „ Natriumacetat
375 „ Wasser
3000 „ Mehlverdickung
120 „ Diaminscharlach
1000 „ Natriumbichromat
500 „ Wasser

Chloratätzen. Die Chloratätze ist bereits bei den Beizenfarbstoffen besprochen worden. Ihre Anwendung auf Indigo entspricht den dort gegebenen Anleitungen.

Die Atzwirkung wird durch eine kürzere oder längere Mather-Platt-Passage erreicht; dann wird die Ware durch warme, verdünnte Natronlauge gezogen, wobei die gelben Oxydationsprodukte gelöst werden und die Ätze weiß wird. Bei richtigem Arbeiten tritt kein Angriff der Ware ein; trotz der höheren Kosten hat sich daher die Chloratätze vielfach eingeführt. Sie wird vornehmlich für Weiß gebraucht, doch kann man auch Buntätzen mit Lacken auf mittleren und hellen Tönen erzeugen. Außerdem gestattet diese Ätze, Pararot auf naphtholgeklotztem Stoff neben brauchbarem Weiß zu erhalten (GRANDMOUGIN).

Bei Verwendung von Aluminiumchlorat in der Ätze kann man durch entsprechende Nachbehandlung an den geätzten Stellen Tonerde fixieren und hierauf in Alizarin ausfarben. Man erhält

hierdurch den Blaurotartikel, der aber infolge seiner schwierigen Ausführung in dieser Art wohl nur noch selten zur Anwendung kommt.

Chlorätze auf Mittelblau.

{ 375 g	Stärke-Tragantverdickung
{ 200 "	Natriumchlorat
{ 100 "	Kaolin
{ 100 "	Wasser
50 "	Ferricyankalium
100 "	Citronensäure
75 "	Wasser
<hr/>	
1000 g	

Gelbätze mit Chloraf.

30 g	Chrysophenin
350 "	British Gum
160 "	Natriumchlorat
330 "	Wasser
30 "	Ferricyankalium
100 "	Ammoncitrat
<hr/>	
1000 g	

Weißätze.

1000 g	neutrale Stärke-Tragantverdickung
300 "	Bariumchlorat
200 "	Aluminiumsulfat
	warm lösen, dann
50 "	Ferricyankalium

Nitratätze. Obgleich die ätzende Wirkung der Salpetersäure auf Indigo schon lange bekannt ist, wird die Nitratätze erst seit wenigen Jahren gebraucht (FREIBERGER, *D. R. P.* 228694; 249327; 250303). Sie stellt sich von allen Oxydationsätzen am billigsten; doch besteht die Schwierigkeit der Anwendung darin, daß der mit verdicktem Natriumnitrat bedruckte Stoff durch eine warme Schwefelsäure von 40–45° *Bé.* gezogen werden muß, was erhebliche Vorsichtsmaßregeln erheischt. Bei richtigem Arbeiten tritt keinerlei Faserschwächung ein, und die Nitratätze hat sich in verschiedenen Betrieben eingeführt. Sie scheint aber nur da von Interesse zu sein, wo es sich um große Produktion handelt. Man kann mit ihrer Hilfe auch Buntätzen erhalten.

Nitratätze.

120–200 g	Natriumnitrat
880–800 "	neutrale Stärkeverdickung
<hr/>	
1000 g	

Nitratbuntätze.

400 g	Lack
120 "	Natriumnitrat
60 "	Kaliumnitrat
30 "	Natriumnitrat
120 "	Albumin 1:1
20 "	Terpentin
250 "	Tragant 60:1000
<hr/>	
1000 g	

Durch Schwefelsäure, kalt gemessen von 42° *Bé.*, bei 67–69° rasch ziehen, spülen, dann mit verdünnter Natronlauge neutralisieren. Der Durchzug durch die Säure dauert 2½–2¾ Sekunden.

Andere Oxydationsätzen. Auch mit anderen Oxydationsätzen ist Indigo ätzbar. Für mittlere und helle Töne kann Ferricyankalium verwendet werden, dessen Wirkung bei Gegenwart von Alkali erfolgt. Das Verfahren kann mit der Erzeugung unlöslicher Azofarben verbunden werden, wird aber nur wenig angewendet.

Es können noch andere Oxydationsmittel zum Ätzen von Indigo gebraucht werden, z. B. Chlor bei Gegenwart von Alkali, Bleisuperoxyd bei nachfolgender Säurepassage, Bromate und andere Sauerstoff abgebende Körper. Doch dürften außer den bereits vorhin besprochenen Oxydationsätzen diese nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen.

c) Reduktionsätzen. Es besteht übrigens vielfach das Bestreben, die Oxydationsätzen durch die Reduktionsätzen zu ersetzen, die zwar teurer sind, aber keine Schädigung des Stoffes befürchten lassen. Insbesondere hat sich die Hydrosulfit-reduktionsätze eingeführt.

Druckt man auf küpenblaugefärbten Stoff eine rongalithaltige Druckfarbe genügender Konzentration bei Gegenwart von Anthrachinonpaste als Katalysator auf, so tritt beim Dämpfen ein Reduktionsprozeß ein, und der Indigo wird zur Leukoverbindung reduziert, welche man durch kochendes, verdünntes Alkali abziehen kann. Diese Ausführung erfordert aber eine sofortige Fertigstellung der Ware nach dem Drucken. Sicherer wird der Ausfall, wenn durch Zusatz geeigneter Substanzen die gebildete Leukoverbindung vor der Oxydation geschützt wird, so daß eine

sofortige Fertigstellung nicht mehr unbedingt notwendig erscheint. Eine solche Substanz ist die Phenyl(dimethylbenzylammoniumdisulfosäure, die als solche unter dem Namen Ätzsatz W (*M. L. B.*) oder als Zusatz zum Rongalit C als Rongalit CL (*BASF*) in den Handel kommt. Die beim Ätzprozeß entstehende gelbe Verbindung des Indigoweiß wird durch kochendes Alkali vollkommen abgezogen. Verwendet man dagegen das Benzylphenyldimethylammoniumchlorid unter Zusatz von Zinkweiß, so können beständige gelbe Ätzen erhalten werden, die aus dem Zinksalz des C-Benzylleukoidingo zu bestehen scheinen.

Hydrosulfitweißbätze.

160 g Zinkweiß
40 „ Anthrachinonteig 30%
250 „ Rongalit CL
100 „ Wasser
450 „ Gummilösung 1:1
1000 g

Hydrosulfitgelbätze.

180 g Zinkweiß
20 „ Glycerin
40 „ Anthrachinonteig 30%
70 „ Ätzsatz O (oder Leukotrap O)
150 „ Rongalit C
540 „ Gummilösung
1000 g

5 Minuten luftfrei dämpfen, dann durch verdünnte kochende Natronlauge (10 arm 30% *Na* im *A*) ziehen.

Alle Mittel, die zur Herstellung einer Indigoküpe gebraucht werden, können wie das Hydrosulfit auch für den Ätzdruck dienen. So erhält man Weißbätzen durch Aufdruck einer konz. Ferrosulfatlösung und nachfolgende Passage durch starkes Alkali (*D. R. P.* 253155, 264243). weiter kann man Indigo mit Glykose und Alkali ätzen, dann auch mit Zinnsalz und Alkali. Auch mit Zinnacetat können auf dem Dämpfweg weiße und bunte Ätzen erhalten werden, die sich allerdings in die Großpraxis nicht eingeführt haben.

Bemerkt sei dann endlich, daß die Reduktionsätzen auch die Herstellung von Buntätzen gestatten; so können beim Hydrosulfit- und Ferrosulfatätzartikel Küpenfarben Verwendung finden, wodurch außerordentlich echte Artikel erzeugt werden (vgl. auch *D. R. P.* 263467).

Anderer Küpenfarben außer Indigo. Die Ätz- und Reservierverfahren auf anderen Küpenfarben besitzen weniger Wichtigkeit, da sich diese ungleich schwerer als Indigo ätzen lassen. So können die halogenierten Indigo z. B. nur in hellen Tönen mit Chlorat geätzt werden. In gewissen Fällen führen die Hydrosulfitätzen mit mehr oder weniger Alkali zum Ziel, so bei Thioindigorot, Thioindigoscharlach und ähnlichen Küpenfarben, dann bei den Algotfarben in hellen Tönen. Ebenfalls ätzbar sind nach diesem Verfahren die Hydronfarben Hydronblau und Hydronviolet.

Die zur Ätzung nötigen mittleren bzw. hellen Farbtönen können auf dem Küpeweg hergestellt werden, z. B. nach folgender Vorschrift:

20 g Algotfarbstoff
80 „ Wasser
10 „ Natronlauge 30% <i>Na</i> .
0 „ Hydrosulfit (BASF)
auf 1 l einstellen.

Man verfährt bei 50% Alkohol ähnlich auf der Klotzmaschine und passiert darauf durch ein Gummierad mit 5 g Kaliumbichromat und 50 mm Essigsäure im 1. Schritt und trocknet.

Ätzweiß auf Thioindigorot.

200 g Gummilösung 1:1
300 „ British Gum 1:1
180 „ Natronlauge 40% <i>Na</i> .
45 „ Natriumsulfit fest
10 „ Anthrachinonteig
265 „ Rongalit CL
1000 g

Ätzweiß auf Algotfarben.

300 g Rongalit CL
300 „ British Gum 1:1
200 „ Bism. Har. 20 Tg. Tg.
100 „ Wasser
100 „ Glycerin
1000 g

Nach dem Drucken und Trocknen wird 5 Minuten luftfrei bei 100° gedämpft, dann durch ein kochendes, schwach alkalisches Bad (10 g Soda pro *l*) gezogen.

Natürlich kann man mit dem Ätzdruck auf hellen Böden gleichzeitig Schwarz oder eine dunkle Küpenfarbe mitdrucken. Verschiedentlich wird auch der Reservedruck unter Küpenfarben empfohlen. Gewisse nach dem Natronlaugeverfahren entwickelte Küpenfarben können mit einer Chlorat und Weinsäure enthaltenden Druckfarbe oder mit Chromaten und anderen Oxydationsmitteln reserviert werden, während für nach dem Dämpfprozeß zu entwickelnde Farben gefälltes Schwefelkupfer und Ammoniumnitrat Verwendung findet. Dann kann man Reserven ausführen durch Aufdruck von Zinksalzen (Chlorzink), indem man der Küpe zur Ausfärbung Schwefelnatrium zugibt; das Verfahren entspricht dem bei den Schwefelfarben üblichen. Mit Manganbister erhält man auch unter Einhaltung bestimmter Bedingungen weiße und bunte Atzmuster unter Küpenfarben; doch ist die Ausführung eng begrenzt, da unter anderen Bedingungen statt der Reservewirkung eine Beizenwirkung auftreten kann. Endlich sei erwähnt, daß auch die *konz.* Lösung gewisser Salze der Sulfosäuren aromatischer Nitroverbindungen als Reserve dienen können (Reservesalz W und O [Kalle], Ludigol [BASF] u. s. w., d. s. o- bzw. p-Nitrotoluolsulfosäure, m-nitrobenzolsulfosaures Natrium, Nitroanthrachinonsulfosäure u. s. w.).

Auf die Verwendung der Küpenfarben zum Illuminieren von Türkischrot, basischen Farben, direktziehenden Farben wurde bereits hingewiesen; sie können aber auch auf Anilinschwarzböden und für ätzbare Naphtholazofarben Verwendung finden. Da übrigens unter den Küpenfarben die Widerstandsfähigkeit sehr verschieden ist, so können die beständigen auch zum Buntdruck der spaltbaren Küpenfarben, so unter anderm von Indigo selbst benutzt werden, wie schon früher erwähnt wurde.

Schwefelfarben. Für die Schwefelfarben kommen sowohl der Ätzdruck wie der Reservedruck in Betracht.

Mit Hilfe der Chloratätze lassen sich eine Reihe von Schwefelfarben ätzen: Thion schwarz TBN, Thionblau B *konz.*; Thiongelb B, Thionviolett, Thiongelb schwarz MB, Thiongelbblau schwarz B; Karfigenindigo RL; Thionphenol schwarz T. 2B, Pyrogenblau B u. a. m. Gelbe und braune Farben sind meist nur ungenügend ätzbar. Die Stärke der Ätze richtet sich wesentlich nach der Tiefe der Färbung; für die schwarzen Töne muß die Ammoniumchloratätze Verwendung finden, während mittlere und helle Töne auch mit der Natriumchloratätze ätzbar sind.

Die Chloratätze hat den Übelstand, daß sie in dunklen Tönen leicht Schwächung der Ware bewirkt; sie kommt daher nur für widerstandsfähige Stoffe (z. B. Hemmenkonfektionsstoffe) in Betracht. Die Zusammensetzung der Ätzen wurde schon früher angegeben.

Mit Reduktionsätzen läßt sich auch eine erhebliche Anzahl von Schwefelfarben ätzen; auch hier sind die blauen, grünen und violetten Töne meist leicht ätzbar; die schwarzen und braunen Töne schwieriger, während die gelben und orangen Töne kaum angegriffen werden.

Die Ätzfarbe besteht, wie bei Indigo, zweckmäßig aus Kongalit CL bzw. aus Kongalit C und Atzsalz (Leukotrop W — Dimethylbenzylphenylammoniumsulfat) und Zinkweiß als Blende; nach dem Dämpfen gibt man eine heiße Wasserglaspassage (etwa 5 ccm pro l.).

Beim Reserveverfahren hat sich der Aufdruck von Zinksalzen (Zinksulfat, Zinkchlorid) als empfehlenswert erwiesen. Diese ergeben mit dem Schwefelnatrium des Farbebades unlösliches Zinksulfid, welches ein Eintarben an den bedruckten Stellen verhindert. Die mit den Reservefarben bedruckte Ware wird scharf getrocknet und dann auf dem Foulard mit dem Farnebad geklotzt, wobei sie nur zwischen den beiden Querschwalzen hindurchgeht, indem die untere Walze als Farbzuführungsmittel dient. Nachher folgt ein Lüftungsgang; es wird dann gewaschen, hat gesäubert, wieder gewaschen und geseigt. Bemerkung möge noch werden, daß helle Farben in der Kälte, dunkle Farben heiß geklotzt werden (70–80°).

Man kann auch Buntreserven erzielen, vor allem mit Naphtholazofarben, indem man den Stoff mit Naphtholat behandelt und der Zinkreserve eine Diazoverbindung (von p-Nitranilin, p-Nitroanisidin, α -Naphthylamin u. s. w.) zufügt.

Weißreserve I.

450 g	Gummiverdickung 1 : 1
125 „	China Clay
125 „	Wasser
300 „	Zinksulfat
1000 g	

Weißreserve II.

250 g	Krystallgummi
250 „	Wasser
500 „	Zinkchlorid
150 „	Wasser
	auf 1 l einkochen.

Rotreserve.

300 g	Krystallgummi
425 "	Wasser
300 "	Zinkchlorid
125 "	Kaolin
25 "	Natriumacetat, kalt gelöst
200 ccm	Diazolösung, enthaltend 100 g p-Nitranilin im l
<hr/> ca. 1 l	

5. Anilinschwarz und Oxydationsfarben.

Anilinschwarz. Da entwickeltes Anilinschwarz bis jetzt nur in ungenügender Weise geätzt werden kann, kommt für diese Farbe bloß das Reserveverfahren in Betracht. Dieses beruht darauf, daß Anilinschwarz nur bei Gegenwart von Säure entsteht und daß Alkalien oder alkalisch wirkende Salze: Natronlauge, Soda, Kreide, Natriumacetat, Rhodanate, Zinkweiß u. s. w. daher seine Entwicklung verhindern und reservierend wirken. Man kann also durch Aufdruck eines der genannten Mittel ein überdrucktes Anilinschwarz in einem Gründelmuster abwerfen, aber auch gleichzeitig mit dieser Operation einen ätzbaren Boden ausätzen; so Tanningrund mit Natronlauge, Tonerdebeize mit alkalischem Natriumcitrat u. s. w. Es wird sich im allgemeinen empfehlen, die Reserve vorzudrucken und das Schwarz (Dampfschwarz, Vanadinschwarz) zu überdrucken; man entwickelt im Mather-Platt, chromiert, wäscht und seift.

Ein außerordentlich wichtiger Artikel ist das Klotzanilinschwarz mit weißen und bunten Reserven, der allgemein nach seinem Entdecker als PRUD'HOMME-Artikel bezeichnet wird.

Die Ware wird auf dem Foulard mit einem Anilinschwarzklotz präpariert, der salzsaures Anilin, Natriumchlorat und Ferrocyankalium im richtigen Verhältnis enthält, dann auf der Hotflue getrocknet. Die Ware kommt bei richtigem Trocknen, welches bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen soll, hellgelb gefärbt heraus; es hat also keine Schwarzbildung stattgefunden. Diese tritt erst beim Dämpfen ein; wird das farblose Stück durch den Mather-Platt genommen, so kommt es schwarzgrün heraus und wird beim nachfolgenden Chromieren vollkommen schwarz; es entsteht Glattschwarz. Drückt man aber auf die nicht gedämpfte Ware eine alkalische Farbe, so kann man die Entwicklung des Schwarz an den bedruckten Stellen verhindern, es entstehen also weiße Muster auf schwarzem Grund. Auf diese Weise wird der sog. Trauerartikel, den man früher mit Citratätze auf Eisenbeize und nachfolgendem Ausfärben in Blauholz ausführte, jetzt fast durchwegs hergestellt. Die alkalische Reserve kann sehr verschieden zusammengesetzt sein; Natronlauge ergibt ein gutes Weiß, doch muß der Dämpfapparat sehr trocken sein, da sonst leicht Fließen eintritt; vielfach nimmt man daher auch Natriumacetat, allein oder in Verbindung mit Sulfiten, Kreide und speziell Zinkweiß, welches ein prachtvolles, plastisches Weiß ergibt.

Wichtig ist dann die Herstellung bunter Muster, die nach verschiedenen Methoden erfolgen kann. Entweder benutzt man Körperfarben oder Lackfarben, die man der alkalischen Reserve zufügt und mittels Albumin fixiert. Bei Verwendung von Mineralfarben erhält man selbstredend außerordentlich leuchtende Buntfarben; doch erteilt das koagulierte Albumin dem Stoff immer eine gewisse Härte, die bei Rauhartikeln stören kann.

Es können in solchen Fällen die basischen Farben verwendet werden, die man direkt in die acetathaltige Farbe eingeben kann (eine alkalische Farbe kann natürlich nicht gebraucht werden); zum Fixieren setzt man eine Zinkverbindung (Zinkacetat, Zinkweiß z. B.) zu. Das gebildete Ferrocyanzink bildet eine Beize für die basischen Farben, die auf diese Weise sehr lebhaft, wenn auch nicht besonders echte Töne ergeben. Verwendbar sind u. a. Auramin, Thioflavin, Thioninblau, Methylviolett, Rhodamin 4 G, Safranin u. s. w. Eine bessere Fixierung der basischen Farben erzielt man durch Zusatz von etwas Albumin zur Druckfarbe oder, indem man dem Klotzschwarz etwa 5 g Tannin pro l zufügt. In echter Ausführung erzeugt man den Ätzartikel mit basischen Farben nach GRAFTON, wenn man den Stoff mit Tannin-Brechweinstein beizt, trocknet, mit Anilinschwarz klotzt, wieder trocknet und nun die Buntfarben aufdrückt. Oder man kann die basischen Farben fixieren, unter Zusatz von Tannin bei Gegenwart von Phenol, mit Hydrosulfit und Natriumacetat zum Reservieren des Schwarz. Der so erzeugte Artikel ist viel echter, aber die Ausführung sehr umständlich, so daß er wohl selten erzeugt wird.

Will man den echtfärbigen Artikel erhalten, so dürfte es übrigens zweckmäßiger sein, Küpenfarben zu gebrauchen, welche alkalisch gedruckt werden und daher als Reserve unter Schwarz wirken.

Die zum Aufdruck nötigen Lacke, die entweder aus Mineralfarben oder durch Fällen geeigneter Anilinfarbstoffe hergestellt sind (z. B. Cyanosin für Rosa), werden meist von Spezialfabriken bezogen, welche auch die zum Ätzen von Küpenblau nötigen Lacke liefern. Man findet im Handel auch Reservefarben vor, die bloß mit Verdickung und Acetat aufzudrucken sind; sie enthalten geeignete basische Farben und Zinkoxyd.

Vorschriften für PRUD'HOMME-Schwarz.

Anilinschwarzklotzbad.

90 g	Anilinsalz
200 "	Wasser
50 "	Ferrocyankalium
1300 "	Wasser
35 "	Natriumchlorat
325 "	Wasser

1 l

Weißreserve II.

200 g	Zinkweiß
600 "	Tragant 60:1000
200 "	Kaliumsulfid 45° Bé.

1000 g

Buntreserve mit Küpenfarben.

300 g	Thioindigoscharlach 2G Teig
300 "	British Gum-Verdickung
250 "	Natronlauge 40° Bé.
80 "	Hydrosulfid NF konz.
20 "	Glycerin
50 "	Wasser

1000 g

Buntreserve mit Albuminfarben.

500 g	Farblack
200 "	Natriumacetat
150 "	Tragantschleim 60:1000
150 "	Albuminwasser 1:1

1000 g

Weißreserve I.

500 g	Gummiwasser 1:1
250 "	Natriumacetat
150 "	Schlämmkreide
100 "	Wasser

1000 g

Buntreserven mit basischen Farben.

25 g	basischer Farbstoff
100 "	Wasser
600 "	Tragantschleim
150 "	Zinkoxyd
75 "	Natriumacetat
25 "	Ol
25 "	Terpentin

1000 g

Buntreserve mit direkten Farben.

30 g	Diaminreinblau
250 "	Wasser
400 "	neutrale Stärkeverdickung
200 "	Tragantschleim 50:1000
100 "	calcinierte Soda
20 "	Natronlauge 38° Bé.

1000 g

Körperfarbe mit Albumin.

250 g	Ultramarin
125 "	Zinkweiß
300 "	Glycerin
450 "	Tragant 50:1000
75 "	calcinierte Soda
450 "	Albumin
50 "	Natriumacetat

Die Fertigstellung erfolgt in der Weise, daß nach dem Drucken und Trocknen 2 Minuten im Mather-Platt gedämpft, dann chromiert (5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im l, 50°) und gewaschen wird. Mitunter gibt man auch Soda zum Chrombad oder passiert direkt durch Soda- oder Wasserglaslösung.

Durch Chromieren erhält man ein rötliches Schwarz, welches daher kräftiger erscheint. Es sei übrigens bemerkt, daß für Buntilluminationen ein helleres Schwarz gebraucht werden kann als für Glattschwarz oder mit Weiß geatztem Schwarz, da durch die Begleitfarben das Schwarz tiefer erscheint.

Zur Illumination des PRUD'HOMME-Schwarz können weiter auch direktziehende Farben und Schwefelfarben verwendet werden, die sich alkalisch fixieren, aber verhältnismäßig selten dienen. Dann hat man auch Beizenfarben als Reserven unter Anilinschwarz gebraucht; diese Ausführung dürfte zweckmäßiger mit echten Küpenfarben erfolgen.

Der eben geschilderte PRUD'HOMME-Artikel erfreut sich einer ausgedehnten Verwendung und gehört zu den wichtigsten, klassischen Fabrikationen der Kattundruckerei. Als einziger Übelstand ist allerdings zu erwähnen, daß die geklotzten Stücke, der Oxydation wegen, an demselben Tage bedruckt werden müssen, was ein hastiges, unruhiges Arbeiten bedingt. Einige Fabriken arbeiten daher wohl auch in der Weise, daß sie die Weiß- und Buntreserven auf weiße Ware drucken und dann mit Anilinschwarzbrühe klotzen, eine Operation, die dann nach beliebiger Zeit erfolgen kann. Die Druckreserven enthalten für Weiß Zinkoxyd, für bunte Farben basische Farbstoffe neben Zinkoxyd.

Das Klotzen erfolgt in der Weise, daß die Ware nicht durch das Klotzbad, sondern zwischen den Walzen des Foulards hindurchgeht. Die untere Walze, welche einen größeren Durchmesser hat als die obere, taucht in die schwach verdickte Klotzbrühe und dient als Zuführungswalze. Die Ware läuft dann direkt auf eine Zylindertrockenmaschine, wo sie getrocknet wird; die Entwicklung erfolgt genau wie in der ursprünglichen Ausführung. Das Verfahren eignet sich allerdings weniger für feine Muster, die besser durch Aufdruck auf die vorpräparierte Ware erzeugt werden.

Oxydationsbraun. Der PRUD'HOMME-Artikel läßt sich in ähnlicher Ausführung mittels anderer Basen herstellen, die bei der Oxydation gefärbte Produkte ergeben.

So erhält man Dunkelblau mit o-Toluidin und p-Xylidin, Braun mit p-Phenylendiamin, p-Aminophenol, m-Aminophenol, Dianisidin (Ortamin) u. s. w.

Größere Bedeutung hat nur das Oxydationsbraun, erhalten mit p-Phenylendiamin (Paramin BASF) allein oder mit m-Aminophenol (Fuscamin) nuanciert, mit welchem man durch geeignete Mischung Rotbraun, Bisterbraun, Olivebraun, glatt oder weiß und bunt gemustert, erzeugen kann. Besonders für den Rohartikel finden diese Töne als Bisterersatz Verwendung.

Paraminbraun.

15 g Paramin
1 " Rongalit C
15 " Natriumchlorat
15 " Salmiak
15 ccm Vanadlösung 1:1000

mit kaltem Wasser auf 1 l einstellen.

Bisterbraun.

10 g Paramin extra
5 " Fuscamin G
1 " Rongalit C
20 " Natriumchlorat
20 " Salmiak
20 " Vanadlösung 1:1000

mit kaltem Wasser auf 1 l einstellen.

Weißreserve.

550 g Gummi 1:1
150 " Rongalit C
100 " Natriumacetat
200 " Kaliumsulfid 45° Bé.

1000 g

Nach dem Drucken 10 Minuten unter schwachem Druck dämpfen, waschen und ev. seifen.

6. Naphtholazofarben.

Die auf der Faser erzeugten Naphtholazofarben können entweder weiß und bunt reserviert oder weiß und bunt geätzt werden. Das erste Verfahren ist das ältere; es ist vielfach durch die modernen Ätzverfahren verdrängt worden, wird aber immerhin noch angewendet.

Zur Erzeugung von Reserven druckt man auf den mit Naphthol präparierten Stoff geeignete Substanzen auf, welche die Diazolösung verändern, so daß sie nicht mehr kuppelt, oder das β -Naphthol zerstören, verändern oder unlöslich machen, so daß es unwirksam wird.

Der gewünschte Zweck läßt sich durch zahlreiche Mittel erzielen; durch Reduktionsmittel wie Zinnsalz, Sulfite, welche die Diazolösung in Hydrazin überführen, starkes Alkali, welches die Diazolösung inaktiviert, Fällungsmittel, z. B. Tannin, welche das Naphthol unlöslich machen, dann durch Oxydationsmittel (Persulfat), durch Aufdruck von Phenylhydrazinsulfosäure (Reserve H, *Griesheim*), starke organische Säuren u. s. w. Unterstützt wird die Reservewirkung durch geeignete mechanische Mittel wie Kaolin, Wachse, Fette u. s. w. Nach dem Aufdruck der Reserve und Trocknen wird, wie für Glatware üblich, im Diazobad ausgefärbt.

Zinnsalzreserve (mit etwa 500 g Zinnsalz pro kg Gummifarbe) liefert für das α -Naphthylaminbordeaux gute Resultate; bunte Muster erhält man durch Zusatz reduktionsbeständiger basischer Farbstoffe wie Thioflavin, Methylenblau, Rhodamin u. s. w., die sich auf der Zinnfettbeize fixieren; die Echtheit kann durch Tanninzusatz erhöht werden.

Das Begleitschwarz wird mit Blauholz erzeugt und dem Diazobad dann vorteilhaft etwas Bichromat zugesetzt. Bei weißen Mustern allein ist ein nachtragliches Säuern anzuraten, um den gelben Ton des Weiß zu entfernen. Derselbe Artikel läßt sich auf das β -Naphthylaminrot anwenden, nicht aber auf Pararot, welches ungenügend reserviert wird. Beim Pararot ist die Sulfidreserve empfehlenswert; verdicktes Kaliumsulfid (750 g Kaliumsulfid 45° Bé, 250 g British Gum-Pulver) liefert unter Pararot gute Weißreserven und hat auch den Vorteil, daß eine Faserschwächung beim Trocknen ausgeschlossen ist. Dagegen eignet sich für bunte Farben die Sulfidreserve weniger.

Für bunte Muster, besonders großflächige Muster, auf Pararot ist das Tanninverfahren sehr bequem, welches besonders auf gerauhter Ware viel verwendet wird. Die Druckfarbe enthält basischen Farbstoff, Tannin und eine organische Säure; sie wird auf den naphtholierten Stoff gedruckt; dann wird scharf getrocknet oder ev. kurz gedampft. Man färbt hierauf in der Diazolösung aus, passiert durch Brechweinstein, wäscht und seift. Als Reserve unter Tanninfarben und Rot kann eine Zinnsalz und Brechweinstein haltende Druckfarbe benutzt werden.

In etwas umständlicher, aber echterer Weise kann der Artikel auch so ausgeführt werden, daß man die basischen Farben auf Weiß druckt, wie gewöhnlich 1 Stunde ausdampft, dann, ohne zu waschen, mit β -Naphtholpräparation mit einer Picotwalze pflatscht, trocknet und in der Diazolösung ausfärbt.

Tanninreserve auf naphtholiertem Stoff
25:1000.

20 g	Brillantgrün
10 "	Thioflavin T
250 "	Essigsäure
40 "	Acetin
560 "	saure Stärke
20 "	Weinsäure
100 "	essigsäures Tannin 1:1

 1000 g
Weißreserve unter Tanninfarbe und
Pararot.

175 g	British Gum-Pulver
275 "	Wasser
350 "	Natriumbrechweinstein
50 "	Weinsäure
150 "	Zinnsalz

 1000 g

Die Zinnsalz-, Sulfit- und Tanninreserven sind die wichtigsten Reserven auf Naphtholfarben; weniger wichtig ist die Persulfatreserve, welche nur für den Blau-rotartikel mit Dianisidinblau und Pararot dient.

Der Reserveartikel bedingt wie der PRUD'HOMME-Artikel ein hastiges Arbeiten, da die naphtholgeklotzten Stücke an demselben Tage bedruckt und ausgefärbt werden müssen, weil die Präparation, wenn sie keinen Brechweinstein enthält, sehr rasch braun wird.

Infolgedessen hat sich hier vielfach der Ätzartikel eingeführt, der das Ätzen der fertiggefärbten Ware, insbesondere von Pararot und Naphthylaminbordeaux, bezweckt und wohl fast ausschließlich mit Hydrosulfitätzen durchgeführt wird, da die Zinnsalzätzung und die Alkali-Glykoseätzung jetzt nur noch historisches Interesse besitzen dürften.

Sehr leicht und glatt kann Pararot geätzt werden mit Hilfe einer Druckfarbe, die je nach Stärke des Musters etwa 200–300 g Rongalit pro kg enthält. Ähnlich ätzen sich Chrysoidinbraun, Nitranilinorange, Aminoazobenzolrot u. s. w., die mit Ausnahme des Braun weniger in Betracht kommen.

Das α -Naphthylaminbordeaux dagegen wird von dieser Ätzfarbe nicht glatt geätzt; um die Ätzwirkung einzuleiten, ist der Zusatz verschiedener, katalytisch wirkender Substanzen notwendig, wie Indulinscharlach, Patentblau, Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid und besonders Anthrachinon, welches in Pastenform der Druckfarbe zugegeben wird. Bedingung zur Erzielung guter Resultate ist allerdings ein Mather-Platt, der ein luftfreies Dämpfen bei einer Temperatur von etwa 100–105° gestattet, da sonst die Ätzwirkung schwieriger zu erzielen ist.

Durch Zusatz reduktionsbeständiger basischer Farben (Auramin, Thioflavin, Methylenblau, Thiaminblau, Flavophosphin) zur Hydrosulfitätze können bunte Ätzen erhalten werden; es ist aber hierbei zu beachten, daß ein Zusatz von Anilin oder Phenol angezeigt erscheint, da die Druckfarben keine Essigsäure enthalten dürfen, welche eine Zersetzung des Hydrosulfits bewirken würde. Andererseits können aber auch Chromfarbstoffe (reduzierte Gallocyanine, z. B. Chromocyanin) mit Chromacetat fixiert werden. Nach dem Drucken wird 5 Minuten gedämpft, dann ev. durch ein Brechweinsteinbad passiert oder chromiert, gewaschen und geseift.

Vorschriften für den Ätzartikel auf Pararot und Naphthylaminbordeaux

Naphtholpräparation für Rot.

15 g	β -Naphthol R
15 "	Natronlauge 36° Bé.
25 "	Paraseife oder Spezialöl

 1 l

Naphtholpräparation für Granat.

25 g	β -Naphthol
25 "	Natronlauge 36° Bé.
25 "	Paraseife oder Sulforicinat

 1 l

Weißätze auf Bordeaux.

200 g	Rongalit C
80 "	Wasser
700 "	Gummilösung 1:1
20 "	Anthrachinonpaste 1:1

 1000 g

Diazoparanitranilin für Rot.

14 g p-Nitranilin in
 200 ccm heißem Wasser und
 25 " Salzsäure 22° Bé. heiß gelöst,
 dann kalt gerührt,
 100 g Eis und auf einmal
 7 " Natriumnitrit
 50 ccm Wasser zugeben
 30 " Natriumacetat
 mit kaltem Wasser auf 1 l einstellen.

Ätzweiß auf Pararot.

250–300 g Rongalit C
 750–700 " Gummilösung 1:1
 1000 g

Buntätze mit basischem Farbstoff.

30 g basischer Farbstoff
 30 " Glycerin
 10 " Essigsäure
 100 " Wasser
 410 " Stärke-Tragantverdickung
 50 " Phenol
 100 " Tanninlösung 1:1
 130 " Rongalit C
 130 " Gummilösung 1:1
 10 " Anthrachinonpaste 30%

α-Diazonaphthalin für Granat.

14 g α-Naphthylamin werden mit
 300 ccm heißem Wasser und
 10 " Salzsäure 22° Bé. heiß gelöst, dann
 20 " Salzsäure 22° Bé. unter gutem
 Rühren zugefügt, kalt gerührt, dann
 200 g Eis, dann langsam
 7 " Natriumnitrit
 50 ccm Wasser
 30 g Natriumacetat
 mit kaltem Wasser auf 1 l einstellen.

Buntätze auf Pararot.

20–30 g basischer Farbstoff
 150 " Rongalit C
 85 " Anilin
 300 " Gummilösung 1:1
 240 " Gummilösung 1:1
 120 " Alkohol
 80 " Tannin

Buntätze mit Chromfarbstoff.

100 g Chromfarbstoff in Teig
 180 " Wasser
 400 " Stärke-Tragantverdickung
 130 " Gummilösung 1:1
 130 " Rongalit C
 10 " Anthrachinonpaste 30%
 50 " Chromacetat 20° Bé.

Es lassen sich aber mit den Naphtholfarben noch weitere Kombinationen ausführen. Drückt man auf den gefärbten Stoff eine citronensäurehaltige Farbe auf und überdruckt mit der Weißätze, so kommt diese an den vorgedruckten Stellen nicht zur Wirkung; wir haben hier also eine Verbindung von Ätze und Reserve.

Wird ein Pararot mit einem schwachen Anilinschwarzklotz foulardiert, so erhält man beim Entwickeln der Farbe durch Dämpfen ein Dunkelflohbraun (sog. Superpositionspuce), welches man weiß und rot reservieren kann. Für Rot genügt der Aufdruck von Natriumacetat allein; für Weiß muß Rongalit und Natriumacetat verwendet werden.

Weiter kann man Naphtholazofarben auf Küpenblau erzeugen, indem man den Stoff naphtholiert und dann die verdickte Diazofarbe mit Chromat aufdruckt und durch Säure passiert (z. B. p-Nitranilinrot, p-Nitro-o-anisidinrot) oder mittels Chlorats durch Dämpfen ätzt. In letzterem Fall kann auch Weiß gleichzeitig erzeugt werden. Wird dagegen der mit Naphthol geklotzte hellblaue Stoff mit einer Reserve unter Rot überdruckt, so erhält man beim Ausfärben oder Bedrucken mit Diazo-p-nitranilin blaue Muster auf dunkelbraunem Grund. Es kann auch Weiß zugegen sein, wenn der küpenblaugefärbte Stoff vorher oder nachher mit weißen Mustern geätzt wird.

Rote Ätzmuster auf Anilinschwarz durch Aufdrucken von β-Naphtholalkali, Dämpfen und nachheriges Ausfärben in Diazo-p-nitranilin zu erzeugen, geht nicht besonders gut, da an den Begrenzungsstellen hellere Zonen entstehen. Besser ist es schon, das weiß geätzte Anilinschwarz nach der Fertigstellung mit Naphthol zu behandeln und dann auszufärben. Man erhält auf diese Weise den beliebten Rot-schwarzartikel, der natürlich auch durch Aufdruck von Schwarz auf Rot erzielt werden kann; in letzterem Fall können dann auch Ätzfarben mit verbunden werden.

7. Kondensationsfarben, Albuminfarben, Mineralfarben.

In den vorstehenden Kapiteln sind die wichtigsten Ätz- und Reserveverfahren besprochen; es mögen hier weniger gebrauchte Methoden ganz kurze Erwähnung finden.

Kondensationsfarben. Das aus Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat und Resorcin hergestellte Nitrosoblau läßt sich weiß und bunt reservieren; es eignet sich dieser Artikel besonders für Rohware, da dem Stoff keinerlei Härte erteilt wird. Die Ausführung gestaltet sich derart, daß die Ware mit einer geeigneten Klotzbrühe geklotzt wird, welche außer den genannten Komponenten noch Tannin enthält; die gelb aus der Hotflue kommende Stoffbahn wird dann mit Sulfiteserve ev. unter Natronlaugezusatz für Weiß und mit sulfitlebendigen basischen Farbstoffen (Malachitgrün, Auramin, Rhodamin, Safranin u. s. w.) für bunte Farben bedruckt. Für Buntreserven kann man übrigens auch Zinnsalz verwenden. Nach dem Bedrucken entwickelt man im Mather-Platt bei 100°, dann wird durch Brechweinstein gezogen, gewaschen und geseift.

Es kann der vorstehende Artikel auch nach der Art des Indigo-Reserveartikels ausgeführt werden, indem die Reserven auf Weiß gedruckt werden; dann wird im Nitrosoblaubad geklotzt, getrocknet und wie oben entwickelt.

Nitrosoblauklotzbad.

24 g	Nitrosobase M 50%
50 "	lauwarmes Wasser
8 ccm	Salzsäure 20° Bé.
16 g	Resorcin
16 ccm	Wasser
60 g	Tanninlösung 1:1
60 "	Oxalsäurelösung 1:1
100 "	Tragantschleim 60:1000
einstellen auf	
800 ccm	
8 g	Natriumphosphat
200 ccm	Wasser
1 l	

Weißreserve.

240 g	British Gum-Pulver
560 "	Kaliumsulfat 45° Bé.
120 "	Natronlauge 45° Bé.
80 "	Wasser

1000 g

Buntreserve.

30 g	basischer Farbstoff
120 "	Essigsäure 6° Bé.
50 "	Acetin
200 "	Wasser
500 "	Tragant 60:1000
50 "	Zinnsalz
50 "	Natriumacetat

1000 g

Das Dinitrosoresorcin gibt, in alkalischer Lösung (Ammoniak) geklotzt, durch nachträgliches Dämpfen je nach der Konzentration Cachou- bis Brauntöne, die sich mittels Sulfits weiß und auch bunt reservieren lassen. Benutzt man die Auflösung in Borax, so kann man durch Zusatz von Chromacetat, alkalischer Kupferbeize u. s. w. die Töne nach Olive hin verändern. Doch dürfte man im allgemeinen die Oxydationsbraun diesen Kondensationsbraun vorziehen.

Durch Zusatz von rotem Blutlaugensalz zur ammoniakalischen Lösung des Dinitrosoresorcins kann man Dunkelgrün erhalten; dann läßt sich auch das Nitroso- β -naphtholeisengrün reservieren; die verschiedenen Musterungen werden verhältnismäßig selten und eher auf geätzter Eisenbeize durch Färben ausgeführt.

Der auf der Faser aus Indigosalz (*Kalle*) entwickelte Indigo kann vor der Entwicklung bequem mit Zinnsalz reserviert werden; diese Fabrikation ist jetzt ohne Interesse geworden.

Albuminfarben. Zinksalze (Zinksulfat, Chlorzink), in konz. Lösung verdickt aufgedruckt, wirken als Reserve unter überdruckten Albuminfarben. Nach dem Dämpfen passiert man durch ein warmes Kreidebad, wäscht und seift, bis die Reservestellen vollkommen weiß sind.

Durch Zusatz von Zinksulfat und China-Clay zur Chromatreserve auf Indigo kann diese als weiße Ätzreserve unter überdruckten bunten Chromatätzfarben dienen (ROMANN und GRANDMOUGIN).

Mineralfarben. Eisenchamois wird mit citronensaurem Natrium reserviert, welches die Fällung des Eisenoxydhydrats verhindert.

Ein wichtiger Artikel war früher der Ätzartikel auf Manganbister; dieser kann durch Zinnsalz weiß und durch reduktionsbeständige Farbstoffe (Kreuzbeeren, basische Farben u. s. w.) bunt geätzt werden. Das Bisterbraun hat seiner Schweißunechtheit wegen viel an Bedeutung verloren; es kann durch eine schwache Anilinsalzsäurepassage echter gemacht werden. Es läßt sich übrigens mit Hilfe des Oxydationsbraun und des Azobraun in einfacherer Weise herstellen.

Berlinerblau und HAVRANEKS Grün lassen sich durch alkalische Mittel wie Zinkweiß und Kreide, Sulfite reservieren; doch haben die so ausgeführten Töne, die zwar lichte, aber alkaliunecht sind, nur noch geringe Bedeutung. Mitunter kombiniert man Pararot mit Berlinerblau für den Rot-Blauartikel; unter beiden Farben kann dann Kaliumsulfat als Reserve Verwendung finden. Eine alkalische Bleilösung wirft überdrucktes Anilinschwarz ab; nach dem Verhängen zur Entwicklung des Anilinschwarz kann durch Chromieren und Orange-Entwickeln der beliebte Orange-Schwarzartikel erhalten werden.

Kombinierte Ätz- und Reserveartikel. Außer den beschriebenen Ätz- und Reserveverfahren sind verschiedene Kombinationen derselben möglich, die alle aufzuzählen deshalb schon nicht möglich ist, weil nach Bedarf neue ersonnen werden können. Eine Reihe solcher Verfahren wurden bereits gelegentlich besprochen; es sollen hier nur einige wenige Beispiele noch angeführt werden.

Das früher erwähnte Superpositionspuce aus hellem Anilinschwarz auf Pararot, welches rot, weiß und bunt illuminiert wurde, kann man auch erzeugen, indem man einen direkten schwarzen Azofarbstoff hell ausfärbt (z. B. 2% Diammintriazolschwarz B) und dann mit Rot überfärbt. Durch Aufdruck von Rongalitätze erhält man dann weiße Muster, da sowohl der direktziehende Farbstoff wie das Pararot weggeätzt werden, während die Chloratätze dann rote Muster ergibt, wenn der direkte Farbstoff vom Chlorat zerstört wird, da Pararot oxydationsbeständig ist.

Klotzt man in Indigo hellblau gefärbten Stoff mit Naphtholpräparation und überdruckt eine Sulfiteserve, so erhält man beim nachherigen Ausfärben ein Konversionspuce mit hellblauen Mustern. Durch Aufdruck einer Chloratreserve und Dämpfen wird der hellblaue Grund geätzt; es entstehen

also weiße Stellen in den blauen Mustern, während die Konversionsfarbe durch Wegätzen des Blau rot wird; im fertigen Muster sind also vorhanden: Weiß, Hellblau, Rot und Puce. Trotz der anscheinend umständlichen Ausführung werden solche Artikel hin und wieder ausgeführt.

Überhaupt kann der Indigogrund zu vielfachen Fabrikationen Anlaß geben. Eine alkalische Chromatätze auf Indigo wirkt überdrucktes Anilinschwarz ab; man erhält also beim Fertigstellen weiße Ätzmuster auf blauem Grund mit schwarzer Musterung.

Ätzt man einen indigoblauen Boden mit einer Aluminiumchloratätze, so kann man durch nachfolgendes Degummieren die Tonerde fixieren. Man erhält dann durch Ausfärben mit Alizarin rote, mit Kreuzbeeren gelbe, mit Kreuzbeeren und Methylenblau grüne Muster. Gleichzeitiger Aufdruck einer Natriumchloratätze ergibt weiße Ätzmuster neben bunten Farben; man kann dann noch Blauholzscharz mitdrucken.

Druckt man auf naphtholpräparierten Stoff ein Passermuster mit α -Diazonaphthalin, überdruckt mit Zinnsalzreserve und färbt in Bordeaux aus, so wird der erste Druck von der Zinnreserve nicht angegriffen, und man erhält denselben Effekt, den wir bereits durch Aufdruck von Citronensäurereserve unter Hydrosulfitreserve auf glattgefärbtes α -Naphthylaminbordeaux kennen lernten. Man würde jetzt wohl dieser letzten Ausführungsart den Vorzug geben. Dieses Beispiel ist deshalb lehrreich, weil es zeigt, daß derselbe Effekt auf verschiedenen Wegen erzielt werden kann.

Vom ökonomischen Standpunkt aus wäre allerdings zu bemerken, daß es das Bestreben sein muß, den gewünschten Effekt in möglichst wenigen Operationen zu erreichen, den Stoff also bloß einmal durch die Druckmaschine zu schicken. Einige der oben erwähnten Ausführungen verlangen 2maligen Druck, was nicht nur die Herstellungskosten erheblich erhöht, sondern auch den Übelstand hat, die Produktion der Druckmaschinen wesentlich herabzusetzen.

Endlich sind dann noch Ausführungen möglich, welche mit dem Aufdruck von Farben eine Veränderung der Geweboberfläche bewirken (z. B. Kreppartikel); diese Verfahren sollen an späterer Stelle zur Sprache kommen.

Baumwollgarndruck.

Bunte Baumwollgarne können nach verschiedenen Methoden erzeugt werden, so in der Spinnerei durch Zusammenzwirnen verschieden gefärbter Baumwollfäden (Moulinés), dann auf dem Färbeweg und schließlich auf dem Druckweg. Diese letztere Methode soll hier kurz besprochen werden (Flammdruck, Chinés).

Die mechanische Ausführung des Druckes selbst kann in verschiedener Weise erfolgen, je nachdem es sich um Strangdruck oder eigentlichen Kettendruck handelt. Wird das Garn in Strangform vorgelegt, so dienen für einfarbige Muster vor allem die Perldruckmaschine, für Buntfarben die Buntdruckmaschine (GEBR. DONATH NACHE, Chemnitz). Das ausgebreitete Garn wird mit Reliefwalzen bedruckt, denen durch eine entsprechende Vorrichtung die Druckfarbe zugeführt wird. Nach dem Bedrucken ist das Garn in gleichbleibenden Abständen mit gleich breiten, ein- oder mehrfarbigen Streifen bedruckt. Außerdem gibt es Maschinen, in denen das Garn in einzelnen Fäden oder in Kettenform bedruckt wird, was auf Faden- bzw. Kettendruckmaschinen oder auch auf der Walzendruckmaschine erfolgen kann, wenn durch die Kettenfäden in regelmäßigen Abständen einige Schußfäden durchgezogen sind.

Das zum Drucken nötige Rohgarn wird mit Wasser allein, ev. unter Zusatz von etwas Soda, unter Druck ausgekocht und für helle Farben und Weiß schwach gechlort. Zu energische chemische Behandlung ist zu vermeiden, da sonst die Drucke nachher leicht fließen. In solchen Fällen ist zur Verhütung des Fließens eine Verstärkung des Garnes empfehlenswert. Aus demselben Grund werden gefärbte Garne zum Ätzen oder zum Überdruck zweckmäßig unter Ausschluß von Fett- oder Ölbeizen gefärbt.

In chemischer Hinsicht decken sich die Garndruckverfahren vielfach mit den ausführlich behandelten Gewebedruckverfahren, so daß eine eingehendere Besprechung

hier unnötig erscheint. Ausgeführt wird im Garndruck der Aufdruck basischer Farben mit Tannin (z. B. Methylenblau und bunte Anilinfarben), dann von Beizenfarben (vornehmlich Alizarinrot und -rosa sowie andere Alizarinfarben), Oxydationsfarben (Anilinschwarz, Diphenylschwarz) und Naphtholazofarben (Pararot, α -Naphthylamin-bordeaux u. s. w.).

Außerdem wird der Ätzdruck ausgeübt sowohl für Weiß wie für Buntätzen. So kann man Reserven und PRUD'HOMME-Schwarz ausführen; dann direkte und Naphtholazofarben mit Reduktionsmitteln ätzen. Bemerkt möge werden, daß Oxydationsätzen der leicht eintretenden Faserschwächung wegen nicht angewendet werden. Auch basische Farben lassen sich mit alkalischem Sulfit ätzen. Weiter kann man natürlich 2farbige Effekte in der Weise erzielen, daß man auf vorgefärbtes Garn in hellen oder mittleren Tönen (z. B. Schwarz) aufdruckt.

Die Herstellung der Druckfarben erfolgt, wie für den Kattundruck angegeben, und auch ihre Zusammensetzung ist eine ähnliche. Da die Farben wie beim Handdruck ziemlich stark aufgetragen werden, ist ihre Konzentration im allgemeinen eine geringere als im Walzendruck. Für Färbungen, die nicht gewaschen werden sollen, benutzt man Tragantverdickung, für die anderen Farben saure Stärke, Stärke-Tragant- oder saure Stärke-Tragantverdickung.

Die Zusammensetzung der Farben möge aus folgenden Rezepten ersehen werden.

Basischer Farbstoff.	
10 g	Farbstoff
25 "	Essigsäure 7° Bé.
10 "	Acetin
414 "	Wasser
500 "	Tragant 75:1000
1 "	Weinsäure
40 "	essigsäures Tannin 1:1
<hr/>	
1000 g	

Alizarinblau.	
35 g	Alizarinblau SB Pulver
380 "	Wasser
550 "	Verdickung
15 "	Chromacetat 20° Bé.
<hr/>	
1000 g	

Alizarinrot auf ungeöltes Garn.	
250 g	Weizenstärke-Tragantverdickung
20 "	Lizarol D (M. L. B.)
50 "	Essigsäure 50%
40 "	Alizarinrot 20%
545 "	Wasser
45 "	Aluminiumrhodanat 12° Bé.
15 "	Aluminiumacetat 11° Bé.
20 "	Calciumacetat 18° Bé.
5 "	Zinnoxalat 19° Bé.
10 "	Weinsäure 1:10
<hr/>	
1000 g	

Nach dem Drucken wird in der Hänge getrocknet, dann zur Entwicklung der Farben in entsprechenden Dämpfapparaten gedämpft, wobei Dämpfzeit, Druck des Dampfes u. s. w. sich nach den Farben richten. Mittlerer kommt das Garn nach dem Dämpfen sofort mitbehandelt zur Ablieferung, während in anderen Fällen Nachbehandlungen nötig sind, wie Antimonpassage für basische Farben, Krombad für Beizenfarben, Chrombad für Anilinschwarz u. s. w. Hierin können nach Bedarf noch Seifen, Malzen (bei stärkehaltigen Verdickungen) und Chloren angeschlossen werden.

Wolldruckerei.

Allgemeines. Der Wolldruck ist entsprechend der verschiedenen Faserart vom Baumwolldruck erheblich verschieden, wenigstens was die chemischen Verfahren und die Wahl der Farbstoffe anbelangt, während in mechanischer Hinsicht keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Gedruckt wird die Wolle auf der Walzendruckmaschine in ähnlicher Weise wie die Baumwolle, nur ist für eine weiche, elastische Bombage des Presseurs zu sorgen. Vielfach üblich ist noch der Handdruck für bunte Muster (Tücher, Schals u. s. w.); die Ausführung erfolgt auch hier, wie früher angegeben wurde. Nur ist zu beachten, daß, da der Farbenauftrag absatzweise erfolgt, leicht sog. Überfallstellen entstehen, und es ist wichtig, daß diese nicht sichtbar werden. Es spielt hierbei die Wahl der Farbe und der Verdickung eine wichtige Rolle, auch die Geschicklichkeit des Druckers ist von Bedeutung. Die Ent-

Während der letzten Jahre hat sich die Zahl der Studierenden in der Fachrichtung Politik-Wissenschaften kontinuierlich erhöht. Diese Entwicklung ist auf die steigende Nachfrage nach Politik-Wissenschaften zurückzuführen, die in der letzten Zeit deutlich zunahm. Die Politik-Wissenschaften sind ein sehr breites Feld, das sich mit der Analyse und Bewertung von politischen Entscheidungen und Handlungen beschäftigt. Die Politik-Wissenschaften sind ein sehr breites Feld, das sich mit der Analyse und Bewertung von politischen Entscheidungen und Handlungen beschäftigt. Die Politik-Wissenschaften sind ein sehr breites Feld, das sich mit der Analyse und Bewertung von politischen Entscheidungen und Handlungen beschäftigt.

[illegible][illegible]

hierdurch einen besonders wolligen Griff, da die Operation aber kostspielig ist, ist sie vielfach in Wegfall gekommen und wird meistens vermieden. Vielleicht dürfte diese Passage früher auch deshalb besonders wertvoll gewesen sein, weil man viele Holzfarben druckte, die auf Zinnbeize sehr lebhaft Lacke ergaben; bei den Anilinfarben erscheint jedoch diese Präparation überflüssig. Gleichfalls nur ausnahmsweise dürfte die Präparation der Wollstücke mit verdünnter Glycerinlösung (3% *Bé*) vorgenommen werden. Nun kommen die Wollstücke zum Drucken, welches in der schon angedeuteten Weise erfolgt.

Farben für den Wolldruck. Da sehr viele Farbstoffe, vornehmlich saure Farbstoffe und basische Farbstoffe u. s. w., direkt die Wolle anfärben, gestaltet sich die Zusammensetzung der Druckfarben für den direkten Druck verhältnismäßig einfach. Diese bestehen aus der verdickten Farbstofflösung, welche zwecks besserer Fixierung der Farbstoffe geeignete Zusätze erhält.

Sehr geeignet hierfür ist die Weinsäure, von der etwa 25–50 g pro kg Druckfarbe gebraucht werden. Billiger ist natürlich die Oxalsäure, noch billiger die Schwefelsäure, die aber nur in wenigen Fällen in Betracht kommt, da sie zwar für die Wollfaser unschädlich ist, für die Mitläufer beim Drucken und Dämpfen aber gefährlich werden kann. Wird durch Zusatz von Säure der Farbstoff (bzw. die Farbsäure) gefällt, so kann man zur Fixierung auch weinsaures oder oxalsaures Ammonium, mitunter auch bloß Ammoniak der Druckfarbe zusetzen. Die typische Zusammensetzung einer Wolldruckfarbe ist daher folgende:

Farbstoff	50 g
Wasser	200 "
Verdickung	700 "
Weinsäure	50 "
	<hr/>
	1000 g

Natürlich können bei schwerer löslichen Farbstoffen entsprechende Lösungsmittel wie Essigsäure, Ameisensäure, Acetin, Weingeist u. dgl. m. Verwendung finden, deren Menge von der Farbstoffmenge und der Löslichkeit des Farbstoffs abhängig ist. Sehr oft ist ein Glycerinzusatz üblich, welcher die Aufnahmefähigkeit der Farbe erhöht und besonders den zum Dämpfen nötigen Feuchtigkeitsgrad der Wolle erteilen soll.

Bezüglich der Verdickungen wäre zu bemerken, daß für den Wolldruck nur leicht auswaschbare Verdickungen in Frage kommen, die dem Wollstoff keinerlei Härte erteilen. Stärke oder Stärke-Tragantverdickungen sind daher meist ausgeschlossen bzw. können nur für Konturen benutzt werden. Für dunkle Böden (Schwarz und Blau) verwendet man eine Verdickung aus Tragant und gebrannter Stärke; für helle und mittlere Böden können Gummi, Kunstgummi, British Gum, Dextrin, überhaupt die meisten löslichen gummiartigen Verdickungen Anwendung finden. Die reinsten Farben liefert Senegalgummi, der aber vielfach des Preises wegen durch Kunstgummi ersetzt wird. Bei der Auswahl der letzteren ist zu beachten, daß sie der Wolle eine gelbe Färbung erteilen, die den Ton beeinflußt. Das Anfärben kann durch geringen Bisulfitzusatz behoben werden; doch ist dieser Zusatz nicht immer ratsam.

Basische Farben, die besonders auf nicht chlorierter Wolle gebräuchlich sind, können durch Tanninzusatz echter gemacht werden; bei Resorcinfarben erhält man feurigere Töne durch Zusatz von Zinnsalz. Die eigentlichen Beizenfarbstoffe müssen zur Fixation außer der organischen Säure noch eine entsprechende Beize wie Chromacetat, Chromfluorid, Tonerdesulfat u. s. w. enthalten; sie werden meist nur für Passerfarben verwendet, und nur da, wenn an die Ware erhöhte Echtheitsansprüche gestellt werden. Als Verdickung gebrauche man British Gum oder gebrannte Stärke, da Gummiverdickungen mit Chrombeizen leicht koagulieren und der Wolle einen harten Griff erteilen.

Der direkte Wolldruck.

Der direkte Wolldruck gestaltet sich also verhältnismäßig einfach, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist. Ähnlich wie beim Kattundruck wird man sich durch passende Auswahl saurer Farbstoffe: gelb, rot, blau, grün u. s. w. eine Reihe von Stammtarben herstellen, aus denen einerseits durch Coupierung die helleren Töne, andererseits durch passende Mischung von 2 bzw. von 3 Farben Mischöne erhalten werden können. Für Dunkelblau, Schwarz und einige andere Bodenfarben hat man vielfach feststehende Farben, die meist unverändert zur Verwendung kommen. Es braucht wohl kaum ausgeführt zu werden, daß bei der großen Anzahl von Wollfarbstoffen das gewünschte Ziel in sehr verschiedener Weise erreicht werden kann und die Auswahl vielfach nur nach persönlichen Gesichtspunkten erfolgt. Doch ist außer der Preisfrage noch zu beachten, daß auch die Löslichkeit berücksichtigt werden muß, da sowohl sehr schwer lösliche wie zu leicht lösliche Farbstoffe wenig geeignet erscheinen. Erstere geben leicht unegale Drucke; bei letzteren ist Gefahr vorhanden, daß sie sich ungenügend fixieren und daher beim Waschen das Weiß anfärben. Letzterer Umstand ist deshalb wichtig, weil eine reinigende Operation des Weiß, wie das Chloren beim Kattundruck, für die Wolle nicht durchführbar ist (man kann höchstens eine schwache Hydrosulfitpassage mit nachfolgendem Dämpfen anwenden).

Für Gelb und Orange kann man verwenden: Tartrazin O, Flavazin S, Echtgelb, Brillantgelb verschiedene Orange, die alle mit Säure fixiert werden. Chinolingelb und Auramin dienen im Handdruck, wo auch noch die Zinnlacke natürlicher Farbstoffe (z. B. Kreuzbeeren) Verwendung finden.

Für Rot eignen sich die Ponceaumarke (Ponceau 3R, Neucoccin, Naphtholrot u. s. w.), die man durch Zusatz von Rhodamin schönen kann. Beachtenswert ist das Gelbwerden verschiedener Ponceaumarke im Dampf, was angeblich durch die in der Wolle vom Bleichen zurückgehaltene schweflige Säure bewirkt werden soll; es scheint, als ob die Konstitution der Farbe auch eine Rolle spielt. Ein sehr lebhaftes, aber schwer zu druckendes Rot erhält man mit Orange II und Rhodamin. Für Rosatöne spielen die Rhodaminmarke, entsprechend coupiert, eine wichtige Rolle, auch in gewissen Fällen die Eosinfarbstoffe.

Für mittlere und helle Blau dienen die Patentblau, Cyanol, Cyanin, Säureblau u. s. w. entweder allein oder in Verbindung mit den Säureviolett, für Grüntöne Mischungen von Gelb und Blau, die mittels Rot nach Olive abgedunkelt werden. Brauntöne erzeugt man vielfach durch Mischung; ein sehr kräftiges, volles Braun ergibt die ammoniakalische Lösung von Dinitrosoresorcin.

Für Bordeaux und Granatöne verwendet man die entsprechenden Azofarbstoffe, bzw. tönt man die Ponceau durch Zusatz von Violett ab.

Eine besondere Erwähnung verdienen die Blauböden und Schwarzböden. Dunkelmarineblau erzeugt man durch Aufdruck von blauen Azofarbstoffen in entsprechender Konzentration (z. B. Azosäureblau) oder von Indulinsulfosäuren (Echtblau, verschiedene Marken), die dann, weil die Sulfosäuren unlöslich sind, am besten mit Ammoniumoxalat oder -tartrat zu drucken sind. Empfehlenswert ist weiter bei dunklen Böden ein gewisser Zusatz von Natriumchlorat, um die reduzierende Wirkung der Wolle und der Verdickung zu beheben.

Für Schwarz dienen nur noch Azofarben (Naphthol-, Brillant-, Carbon-, Säure-, Wolldruckschwarz u. s. w.), die in zahlreichen Marken in den Handel gebracht werden und in einer Konzentration von 50 - 100 g pro kg Druckfarbe gute Resultate ergeben. Man kann Schwarz auch durch Mischung erzeugen; solche Schwarz kommen in vereinzelten Fällen zur Anwendung; für Konturen dient mitunter auch Lackschwarz.

Vorschriften für direkte Farben auf Wolle.

Orange.	Rosa.	Rot.
25 g Orange II	25 g Rhodamin 6G	50 g Ponceau 3R
250 " Wasser	250 " Wasser	10 " Rhodamin B
675 " Gummiwasser	675 " Gummiwasser	200 " Wasser
25 " Weinsäure	25 " Ammoniak	690 " Gummiwasser
25 " Glycerin	25 " Glycerin	50 " Weinsäure
1000 g	1000 g	1000 g

Dunkelblau.

250 g	Echtblau in Teig
5 "	Natriumchlorat
70 "	Wasser
500 "	gebrannte Stärke-Tragantverdickung
50 "	Glycerin
125 "	Ammoniumtartrat, flüssig
<hr/>	
1000 g	

Blau.

10 g	Patentblau
200 "	Wasser
750 "	Gummiwasser
20 "	Glycerin
20 "	Ammoniumoxalat
<hr/>	
1000 g	

Schwarz.

80 g	Azosaureschwarz B (M. L. B.)
200 "	Wasser
620 "	gebrannte Stärke-Tragantverdickung
10 "	Natriumchlorat
15 "	Ammoniumoxalat
50 "	Ammoniak
25 "	Glycerin
<hr/>	
1000 g	

Chromfarben.

50 g	Alizarinblau SB Pulver
250 "	Wasser
550 "	Tragant-British Gum-Verdickung
80 "	Chromacetat 20° Bé.
20 "	Oxalsäure
50 "	Glycerin
<hr/>	
1000 g	

Die Befestigung der Farben nach dem Druck erfolgt durch den Dämpfprozeß, der ein Einfärben der Wolle an den bedruckten Stellen bezweckt. Es ist hierbei zu beachten, daß im Gegensatz zur Baumwolle und zur Seide, wo die Ware trocken gedämpft wird, um ein Auslaufen der Farben zu verhüten, die Wolle feucht gedämpft werden muß, da nur unter diesen Umständen kräftige Töne erhalten werden. Ferner verträgt die Wolle nicht das Dämpfen unter Druck; es werden daher, wie bei der Baumwolle, gemauerte oder eiserne Dämpfkufen benutzt, in denen nur ganz geringer Überdruck vorhanden ist.

Um der Wolle die nötige Feuchtigkeit zuzuführen, wird vielfach so verfahren, daß die trocken aus der Trockenstube der Druckmaschine kommende Ware in befeuchtete Wolltücher eingerollt wird und hier kurze Zeit verbleibt; dann wird mit trockenen Mitläufern in der früher geschilderten Weise ein Sack gebildet, der etwa 1 Stunde gedämpft wird. Der Grad der Befeuchtung ist durch die Erfahrung bedingt und hängt sowohl von der Farbe wie vom Muster ab; es lassen sich hier eingehendere Angaben daher nicht machen. Für schwere Wolldruckware wird mitunter sogar etwas Wasser in die Dämpfkufe gegeben, damit der Dampf gesättigt sei. Man kann die bedruckte Wolle auch auf dem Continue-dämpfapparat dämpfen. Die weißbödige Ware wird dann in der Weise befeuchtet, daß sie auf einer entsprechenden Befeuchtungsmaschine (WELTER) gegen ein endloses feuchtes Wolltuch kurze Zeit angedrückt wird, bevor sie in die Dämpfkufe gelangt. Bödige Ware kann unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln auch kontinuierlich so gedämpft werden, daß man sie gegen durch Einspritzen befeuchtete Mitläufer laufen läßt.

Helle Pflaustöne (Rosa, Ciel u. s. w.) werden durch eine Mather-Platt-Passage genügend fixiert. Nach dem Dämpfen folgt das Waschen, welches am besten auf der Haspelwaschmaschine, also ohne Quetschwalzen, erfolgt. Bei dunklen Böden, insbesondere Schwarz, kann hauptsächlich bei warmem Wasser (im Sommer) leicht ein Einfärben des Weiß erfolgen; man sorge daher für möglichste Erneuerung des Wassers in der Maschine. Steht fließendes Wasser zur Verfügung, so kann man durch Einhängen zunächst die Hauptmenge des Farzüberschusses entfernen und dann auf der Waschmaschine fertig waschen. Weißbödige Ware wird durch leichtes Spülen geläutert. Es ist empfehlenswert, aber nicht unbedingt nötig, die Wolle nach dem Waschen durch ein schwaches Säurebad (1 g Schwefelsäure pro l) zu ziehen; dann wird geschleudert und in der Hänge oder auf dem Trockenzylinder getrocknet.

Wollätz- und Reservedruck.

Für den Ätzdruck auf Wolle kommen wohl nur Reduktionsätzen in Betracht, vornehmlich Zinnsalzätzen und Hydrosulfitätzen. Dieselben Ätzen können im Reservedruck unter überwalzten Farben dienen. Dann kann man Weiß- und Buntreserven unter Anilinoxidationsschwarz nach einem im Baumwolldruck ähnlichen Verfahren ausführen (vgl. D. R. P. 247495).

Zinnsalzätzen. Da die Wollfaser säurebeständig ist, können die Zinnsalzätzen bedeutend saurer als im Kattundruck gehalten werden; außerdem wird ihre Wirkung durch Zusatz von Weinsäure, Citronensäure u. s. w. mitunter noch verstärkt. Die Zinnsalzätze ist besonders für Buntätzen empfehlenswert, da reines Weiß besser mit Hydrosulfitätzen erzeugt wird. So erhält man mit ihr den wichtigen Blaurotartikel, dann Grün auf Rot, Blau auf Dunkelgelb u. s. w. Bedingung ist selbstredend, daß der Boden durch Zinnsalz ätzbar sei. Für die Buntätzen verwendet man reduktions-

beständige Farben, Thioflavin, Fuchsin, Safranin, Methylviolett u. s. w., als Zusatz zur Weißätze.

Für die Bodenfarben kommen hauptsächlich Azofarbstoffe in Betracht: Tartrazin, Orange II, Ponceau, Azosäureblau, Azosäureschwarz u. s. w., die in gewohnter Weise in der gewünschten Tiefe mit 4% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz hergestellt werden. Auch hier benutzt man meist chlorierte Wolle. Bei großen Lieferungen z. B. in Rot kann das Ausfärben auch auf dem Foulard erfolgen durch 2malige Passage in der entsprechend konz. Farbstofflösung und nachheriges Trocknen auf der Hotflue.

Von den zahlreichen möglichen Kombinationen können hier nur wenige erwähnt werden.

Glattrot zum Klotzen.

30 g Neucoccin (Agfa)
700 " Wasser
250 " Tragantschleim 60:1000
20 " Alkohol

Ätzweiß.

500 g saure Stärke-Tragantverdickung
150 " Essigsäure 6° Bé
225 " Zinnsalz
50 " Citronensäure
75 " Ammoniumrhodanat

Glattrot zum Färben.

2% Viktoriascharlach 3R (M. L. B.)
4% Schwefelsäure
10% Glaubersalz

Ätzblau auf Rot.

205 g Echtblau in Teig (Geigy)
10 " Patentblau
680 " Gummi-British Gum-Verdickung
50 " Natriumacetat
55 " Zinnsalz

Grünätze auf Rot.

35 g Chinolingelb O
15 " Patentblau V
160 " Wasser
500 " Tragant-British Gum-Verdickung
200 " Zinnsalz
25 " Citronensäure
70 " Natriumacetat

Die mit den Ätzen bedruckte Ware wird $\frac{1}{2}$ Stunde feucht gedämpft, gewaschen und ev. kalt gesäuert (10 ccm Salzsäure 22° Bé. pro l), worauf erneutes Waschen erfolgt.

Hydrosulfitätzen. Die älteste Form der Hydrosulfitätze ist die Bisulfit-Zinkstaubätze, welche jetzt noch ihrer Billigkeit wegen im Handdruck gebraucht wird, im Walzendruck dagegen vollständig durch die Hydrosulfitätze mit den beständigen Hydrosulfiten wie Hydrosulfit NF konz., Rongalit C und Hyraldit ersetzt worden ist. Für den Wollätzdruck gebraucht man vielfach die W-Marken (z. B. NFW), welche Zinkweiß als Blende enthalten; es kann auch Bariumsulfat oder Lithopone Verwendung finden. Durch die Hydrosulfitätze werden die Azofarbstoffe gespalten und andere Farbstoffe in Leukoverbindungen übergeführt, die durch weitergehende Einwirkung zerstört werden. Während nun verschiedene Farbstoffe bei der Reduktion in farblose Spaltungsprodukte zerfallen, die beim Waschen entfernt werden, gibt es andererseits Fälle, in denen geringe Reste der Spaltungsprodukte sich durch nachträgliche Oxydation auf der Faser bräunen oder wieder schwach anfärben. Der Ätzartikel mit Hydrosulfit, der auf Wolle eine große Bedeutung erlangt hat, verlangt daher eine genaue Kenntnis der anzuwendenden Farbstoffe, da andernfalls schwere Übelstände auftreten können. Die meisten Farbenfabriken haben daher eine geeignete Auswahl ihrer Farbstoffe getroffen, insbesondere haben sie durch passende Mischungen Ätzwisch und Ätzblau in verschiedenen Marken hergestellt, da diese beiden Töne die wichtigsten sind. Von diesen seien vornehmlich erwähnt: Ätzblau B, Ätzwischblau BD, Ätzwisch WB WT u. a. m.

Die Herstellung der Färbungen erfolgt auf chlorierter Wolle z. B. für Wollmusseline mit sauren Farbstoffen, für echterfarbige Ware (Herrenkonfektion) können auch mit Bichromat entwickelte Färbungen verwendet werden, da die direkten sauren Färbungen nicht genügende Echtheit aufweisen. Auch für Buntätzen ist die Hydrosulfitätze verwendbar, indem man der Ätze entsprechende Farbstoffe zufügt: Chinolingelb, Phosphin, Rhodamin, Methylenblau u. s. w., die ohne Fixationsmittel auf die Wollfaser aufgehen. Durch gleichzeitigen Aufdruck von Schwarz auf hellen und mittleren Böden lassen sich außer den bunten und weißen Ätzen noch schwarze Muster erzielen.

Zur Entwicklung der Ätze genügt ein 3-5minütiges Dampfen im luftfreien Mather-Platt mit feuchtem Dampf; bei Gegenwart von dunklen Illuminationsfarben muß 1 Stunde gedämpft werden. Hierauf wird gewaschen und ev. gesäuert.

Ätzweiß NFW.

660 g	Hydrosulfit NFW (M. L. B.)
300 "	Stärkeverdickung 1000:1000
90 "	Albuminverdickung 1:1
10 "	Ammoniak
<hr/>	
1000 g	

Ätzweiß.

150 g	Rongalit C (BASF)
425 "	Stärkeverdickung
250 "	Zinkweiß
75 "	Wasser
90 "	Albuminverdickung 1:1
10 "	Ammoniak
<hr/>	
1000 g	

Wollgarndruck und Kammzugdruck.

Der Wollgarndruck wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie der Baumwollgarndruck, nur unter Verwendung der im Wolldruck gebräuchlichen Druckfarben, u. zw. für die Zwecke der Buntweberei, der Teppichfabrikation u. dgl. m. Man kann auch hier das Wollgarn im Strang oder als Kette bedrucken; letztere Druckart ist besonders für den Teppichgarndruck üblich, in dem auch besondere Maschinen (z. B. System HOFMANN) gebraucht werden. Für den Garndruck dient dagegen die schon früher erwähnte Buntdruckmaschine.

Vor dem Bedrucken müssen die betreffenden Wollgarne (Teppichgarne, Stück- und Zephyrgarne u. s. w.) entfettet, gebleicht und gechlort werden. Die Garne werden zunächst auf einem Spannrahmen in warmem Wasser eingebrüht, dann mit Seife und Soda entfettet, hierauf in der Schwefelkammer gebleicht. Das Bleichen kann auch mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd in bekannter Weise erfolgen. Das Chlorieren bewirkt man durch Umziehen des Garnes in einem mit Chlorkalk und Schwefelsäure angesetzten Bad, wobei etwa 3–5% Chlorkalk vom Garngewicht gebraucht werden; hierauf wird gründlich gewaschen und getrocknet.

Die Herstellung der Druckfarben entspricht den im Wolldruck gegebenen Anleitungen; nur müssen die Druckfarben dünner gehalten werden. Als Verdickung dienen Traganischleim, British Gum und Leigummi, mitunter auch, wie im Kammzugdruck, aus Seetang, Moosen, Flechten erhaltliche billigere Verdickungen. Nach dem Drucken wird getrocknet, 1–2 Stunden feucht gedämpft und gewaschen.

Der Kammzugdruck, nach seinem Entdecker auch Vigoureuxdruck genannt, wird durch Bedrucken des entfetteten Kammzugbandes mit geriffelten Walzen ausgeübt. Je nach der Riffelung der Walze können die auf dem Kammzug gedruckten Querstreifen größere oder kleinere Abstände aufweisen; auch kann das Verhältnis zwischen Weiß und Farbe in weiten Grenzen abgeändert werden. Je nachdem der Vigoureuxdruck für Damenkonfektion oder für die echte Herrenkonfektion erwünscht ist, erfolgt die Auswahl der Farbstoffe. Im ersteren Fall gebraucht man vornehmlich Säurefarbstoffe, die in bekannter Weise fixiert werden; im letzteren Fall sind Beizenfarbstoffe zu verwenden, die mittels Chromacetats oder -fluorids fixiert werden. Letztere Beize fixiert die Farbstoffe besser, gibt aber der Wolle leicht einen harten Griff, wodurch ihre Spinnfähigkeit beeinträchtigt wird. Ein Zusatz von Tournantöl oder Ricinusöl wirkt vorteilhaft. Nach dem Drucken wird der noch feuchte Kammzug in Bündeln gedämpft, wobei eine 2stündige Dämpfzeit bei Chromfarben nötig ist. Man läßt dann über Nacht liegen, wäscht und seift auf der Plättmaschine (Lisseuse); dann wird getrocknet und der Kammzug weiter auf Garn versponnen.

Seidendruckerei.

Da bunte, seidene Ware vielfach auf dem Webstuhl hergestellt wird, wobei man außerdem in vorteilhafter Weise beschwerte Seide verwenden kann, während der Seidendruck vielfach unbeschwerte Seide benötigt, ist dieser verhältnismäßig wenig verbreitet und auf wenige Zentren beschränkt (Lyon, Zürich, Krefeld, Mülhausen).

Weiter ist die Seidenfaser eine tierische Faser; daher zeigt der Seidendruck vielfach Ähnlichkeiten mit dem Wolldruck; doch sind auch verschiedene im Kattundruck übliche Druckverfahren auf den Seidendruck übertragbar. Auch für die Seide sind üblich der direkte Druck, der Ätz- und Reservedruck.

Vorbereitung der Seide zum Drucken. Die vielfach aus China und Japan importierten Seidengewebe (Pongés, Canton, Foulard, Taffetas u. s. w.) werden meist mit ca. 30% Marseiller Seife, ev. unter Zusatz von Soda, warm geseift, was entweder im Strang auf einer Haspelkufe oder breit auf der Rollenkufe erfolgen kann. Man wird die eine oder andere Maschine vorziehen, je nach der Bindungsart und der Schwere des Seidenstoffes; beim Seifen auf den Haspeln entstehen leicht Schleifstellen, die sich beim Breitseifen nicht bilden können. Hierauf wird gewaschen und dann mit Schwefelsäure (3 g pro l) oder Salzsäure (4%) abgesäuert, gespült und getrocknet. Für viele Fälle ist die so vorbereitete Ware genügend rein; für Weißböden ist ein Bleichen mit schwelliger Säure oder mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd gegebenenfalls notwendig. Mitunter gibt man der Seide eine Zinnpräparation vor dem Drucken; diese ist aber nur für bestimmte Farben zu gebrauchen, nicht für Beizenfarben, deren Töne hierbei verändert würden. Vor dem Drucken wird die Ware aufgerollt, wobei vorkommende Fältchen mit Hilfe entsprechender Ausbreitungsvorrichtungen (z. B. Extenseur BOTTEX, Lyon) entfernt werden müssen.

Die Herstellung der Druckfarben erfolgt, wie in den früheren Kapiteln angegeben wurde. Als Verdickungsmittel eignen sich besonders gummiartige Verdickungen, vor allem Senegalgummi, dann Industriegummi und British Gum. Stärkehaltige Verdickungen sind mit Ausnahme des Druckes von Konturen nicht anzuraten.

Direkter Druck. Die wie vordem gereinigte Ware wird entweder von Hand oder auf der Walzenmaschine bedruckt. Obgleich im Prinzip der Druck wie bei der Baumwolle und Wolle erfolgt, so sind doch einige Vorsichtsmaßregeln beim Druck von bödiger Ware zu beobachten, da die wenig aufsaugfähige Seidenfaser die Farben sehr ungleich annimmt. Um daher glatte Böden zu erhalten, muß nach der Bodendruckwalze noch eine Wasserwalze gebraucht werden, welche den eben erfolgten Aufdruck ebnet. Will man bei mehrhändigen Mustern ohne Wasserwalze auskommen, so kann man auch so verfahren, daß man die größere zu bedruckende Fläche (z. B. Boden oder breite Streifen) nicht, wie gewöhnlich, in die letzte Hand nimmt, sondern in die vorletzte, so daß der mit dem bödigen Muster bedruckte Stoff nochmals durch eine Walze gehen muß (man nimmt z. B. das Dunkelrot in die letzte Hand).

Da die Seidenstoffe dünn sind, schlägt die Farbe sehr leicht durch; will man das Durchschlagen verhindern, so müssen entsprechend dicke Farben verwendet werden. In manchen Fällen ist dagegen das Durchschlagen erwünscht, damit rechte und linke Seite vollkommen gleich seien, wodurch der Fettreserveartikel nachgeahmt werden kann. Man benutzt dann dünne Farben, die man, wenn möglich, noch warm druckt. Außerdem wird durch eine auf die Druckwalze folgende Wasserwalze ein vollkommenes Durchschlagen des Druckes erreicht.

Auf Seide können Saurefarbstoffe und basische Farbstoffe Verwendung finden, die unter Zusatz von Weinsäure wie im Wolldruck fixiert werden. Direkte Farbstoffe werden zweckmäßig unter Zusatz von Natriumphosphat und Glycerin fixiert. Die Echtheit solcher Farben dürfte für den Weißbodendruck vollkommen ausreichen, wenn nicht ganz echte Ware verlangt wird. Dann muß man Beizenfarben verwenden, welche in üblicher Weise mit Tonerdebeizen oder Chromacetat zu befestigen sind. Als Verdickung gebrauche man dann British Gum oder Dextrin, da die Gummiverdickungen von Chrombeizen koaguliert und hart werden.

Für bödige Muster wird meistens nur eine beschränkte Anzahl von Farben verlangt, vor allem Schwarz und Blau, dann Braun, Rot und helle Farben in verschiedenen Tönen. Vielfach gebraucht man hierzu basische Farben, deren Echtheit man durch Tanninzusatz zur Druckfarbe erhöht. So kann man Dunkelblau erzeugen mit Muscarin, welches man mit Malachitgrün oder Methylviolet

nuancieren kann, Rot mit Safranin, ev. mit Auramin nach Gelb nuanciert, Braun mit Bismarckbraun. Zu Schwarz kann man Mischungen von Fuchsin mit Auramin und Malachitgrün u. s. w. verwenden oder nimmt dann schwarze Azofarbstoffe (Naphthylaminschwarz, Azosäureschwarz u. s. w. bzw. Mischungen verschiedener Farbstoffe).

Vorschriften für Seidendruckfarben.

Basischer Farbstoff mit Tannin.

25 g	Safranin
150 "	Essigsäure 6° Bé.
75 "	Wasser
600 "	Senegalgummiverdickung 1:1
75 "	Tannin in
75 "	Essigsäure

1000 g

Saurer Farbstoff.

20 g	Orange II
360 "	Wasser
600 "	Senegalgummi 1:1
20 "	Weinsäure

1000 g

Basischer Farbstoff ohne Tannin.

20 g	Rhodamin 6 G
100 "	Essigsäure 6° Bé.
600 "	Wasser
250 "	Industriegummi, Pulver
30 "	Weinsäure

1000 g

Direkter Farbstoff.

30 g	Chrysophenin
340 "	Wasser
600 "	Gummiwasser
30 "	Natriumphosphat

1000 g

Beizenfarbstoff.

150 g	Alizarinblau SR in Teig
150 "	Wasser
100 "	British Gum-Verdickung 1:1
30 "	Glycerin
20 "	Weinsäure
100 "	Chromacetat 20° Bé.

1000 g

Nach dem Drucken wird in der Trockenstube getrocknet, wobei des leichten Trocknens wegen nur wenige Walzen einzuschalten sind. Das Dämpfen zum Befestigen der Farben muß unbedingt vollkommen trocken ausgeführt werden, da sonst leicht Fließen der Drucke eintritt. Für Seide kommt wohl nur das Sackdämpfen in Frage, indem man zum Einrollen frisch getrocknet am besten noch warme Mitläufer benutzt. Es empfiehlt sich sogar, vor dem Aufrollhaspel eine gewölbte Dampfplatte aufzustellen, über welche sowohl Mitläufer wie bedruckte Ware vor dem Aufrollen geführt werden. Selten ist das Dämpfen auf dem Sternreifen; das Dämpfen dauert 1–1½ Stunden ohne Druck.

Nach dem Trocknen wird gewaschen, um die Verdickung herauszulösen und den überschüssigen Farbstoff zu entfernen, was auf dem Haspel erfolgt, der zweckmäßig durch ein Baumwollstück angetrieben wird, um ein Schleifen der leichten Seidenware zu verhindern. Hat man basische Farben unter Tanninzusatz gebraucht, so passiert man vor dem Waschen durch Brechweinstein (5 g pro l bei 30°) und wäscht wie oben. Nach dem Waschen kann schwach abgesäuert werden; dann wird geschleudert und getrocknet.

Ätzdruck auf Seide. Größere Bedeutung besitzt der Ätzdruck der Seide, der auf mit ätzbaren Farben gefärbter oder bedruckter Seide zur Verwendung kommt. Wichtig sind vor allem die Zinnsalzützen und Hydrosulfitützen für den Walzendruck, während Zinkstaubätzen nur noch im Handdruck in Gebrauch sind.

Die Zusammensetzung der Zinnsalzütze entspricht der im Wollätzdruck üblichen; für Weißätze benutzt man Zinnsalz, für Buntätze werden zinnsalzbeständige Triphenylmethanfarbstoffe oder andere Gruppen zugegeben. Durch Zinnsalz ätzbar sind vor allem saure Azofarbstoffe und direktziehende Farbstoffe; doch ist eine genaue Kenntnis derselben vonnöten, um zu wissen, ob der Reinheitsgrad des erzielten Weiß für Weißätze oder Buntätze genügt. Man kann dies durch Vorversuche feststellen oder benutzt die in den Handbüchern der Farbenfabriken geführten Verzeichnisse.

Für Weißätzen können z. B. dienen: Orange II, Metanilgelb, Ponceau 3 R, Azosäureblau, Azosäureschwarz, Benzopurpurin 10 B, Azoblau, Benzoazurin R, Benzobraun GG u. a. m.

Zinnsalzweißätze:

800 g	Gummiwasser
125 "	Zinnsalz
25 "	Citronensäure
50 "	Rhodanammonium

1000 g

Buntätze.

30 g	basischer Farbstoff
130 "	Wasser
700 "	Gummiwasser 1:1
100 "	Zinnsalz
25 "	Rhodanammonium
15 "	Citronensäure

1000 g

¹ Entgegen den Angaben in DÉPIERRE I, 70.

Die Zinnsalzsätzen geben nicht immer reines Weiß und zeigen ferner noch den Übelstand, daß sie die Seidenfaser angreifen können. Man benutzt daher vielfach Hydrosulfitäten, für welche das bereits beim Wollätzverfahren Gesagte ebenfalls gilt. Die Hydrosulfitäte gibt nicht nur bei vielen Azofarben gutes Weiß; sie ist auch auf verschiedenen Triphenylmethanfarbstoffen, namentlich in lichterem Tönen, anwendbar. Selbstredend lassen sich durch Zugabe ätzbeständiger Farbstoffe auch Buntätzen erzeugen.

Ätzweiß mit Hydrosulfit.

150 g	Hydrosulfit NF konz.
250 "	Wasser
400 "	neutrale Stärke-Tragantverdickung
200 "	China Clay in Teig 1:1
<hr/>	
1000 g	

Buntätze mit Hydrosulfit.

40 g	Rhodamin
30 "	Glycerin
160 "	Wasser
500 "	Gummilösung 1:1
50 "	Alkohol
110 "	Hydrosulfit NF konz.
110 "	Gummilösung 1:2

Nach dem Bedrucken wird 3–5 Minuten im luftfreien Mather-Platt bei 100–102° gedämpft, dann gewaschen und aviviert.

Reservedruck der Seide. Wie im Kattundruck lassen sich auch auf Seide eine Reihe von Reserveverfahren durchführen: Antimonreserve unter basischen Farben, Pappreserven unter Indigo, alkalische Reserven unter Anilinschwarz u. s. w. Vielfach dienen diese Fabrikationen auch für Halbseide. Eine eigenartige Industrie ist das Reserveverfahren mittels Harzreserve (*réserve grasse*), welches hauptsächlich in Lyon ausgeübt wird. Die Harzreserve besteht aus Kolophonium, Bienenwachs, Paraffin u. s. w., welche in Benzol, Petroleum oder Terpentin gelöst sind. Der Aufdruck erfolgt von Hand, auf der Perrotine oder auf dem Rouleau, wobei aber besonders tief gravierte Walzen notwendig sind. Nach dem Drucken wird getrocknet und hierauf kalt in sauren oder neutralen Bädern gefärbt, wobei meist basische Farbstoffe wie Fuchsin, Safranin, Methylviolett, Indazin, Viktoriablauf u. s. w., allein oder in Mischung, Verwendung finden. Nachher muß die Fettreserve entfernt werden, was durch Lösungsmittel (Benzin oder Naphtha) erfolgt; hierauf wird geschleudert und wohl auch gedämpft, um das Lösungsmittel zu entfernen und eine bessere Fixierung der Farben zu erreichen. Der Fettreserveartikel ist ausgezeichnet durch die Reinheit des erzielten Weiß und durch die vollkommene Übereinstimmung der rechten und linken Seite.

Dann werden im Handdruck noch Zinkstaubreserven verwendet, welche mechanisch und chemisch wirken und überdruckte, spaltbare Farbstoffe beim Bedrucken abwerfen.

Veränderungen der Stoffoberfläche.

Die Druckverfahren bezwecken nicht nur, die durch die Buntweberei erzeugbaren farbigen Effekte nachzuahmen; in gewissen Fällen kann auch durch chemische Einwirkung die Stoffoberfläche derart verändert werden, daß Webereieffekte erzielt werden können. Vor allem kann der Kreppartikel auf dem Druckwege hergestellt werden.

Bei Baumwollware benützt man die verkürzende Wirkung starker Natronlauge auf die Baumwollfaser (MERCLER, DEPOUILLY). Druckt man auf ein dünnes Baumwollgewebe (Batist, Jaconas) mit einer geeigneten Walze (z. B. Streifenwalze) Natronlauge von 30° Bé. auf, so werden die bedruckten Stellen nach einiger Zeit verkürzt und bewirken dadurch eine Wellung und Kräuselung der nicht bedruckten Stellen. Meist wird die Operation auf bereits bedruckter Ware ausgeführt; hierauf wird gewaschen und mit Essigsäure schwach abgesäuert, um durch die Natronlauge ev. veränderte Farben wieder herzustellen. Die Natronlauge kann durch Zusatz geringer Mengen

direktziehender Farbstoffe (Geranin, Diamingrün, Chicagoblau u. s. w.) angefärbt werden; man erhält dann bunte Streifen, die mit gekreppten Stellen abwechseln. In anderer Weise kann der Kreppartikel ausgeführt werden, indem man mit der Streifenwalze Gummiverdickung aufdruckt und hierauf durch 30grädige Natronlauge passiert; die Gummiverdickung wirkt dann als Reserve, so daß die Lauge nur an den nicht bedruckten Stellen zur Einwirkung gelangen kann. Der so in großen Mengen erzeugte Artikel besitzt allerdings nicht die mechanische Widerstandsfähigkeit der in der Weberei erzeugten Ware; es ist auch eine scharfe Streckung der Ware zu vermeiden, um kein Verziehen zu bewirken.

Gleichzeitig Kräusel- und Moiréeffekte erhält man nach dem Verfahren von DOSNE (Rev. Gén. Mat. Col. 1, 364 [1897]), indem man z. B. parallele farbige Streifen, welche durch gleich breite weiße Streifen getrennt sind, aufdruckt, fertigstellt und hierauf einen zweiten Druck gibt, der in einer Gummireserve besteht, die ebenfalls Streifen bildet, aber durch Verschiebung des Stoffes beim Drucken die erstere Streifung stellenweise kreuzt. Man passiert hierauf durch starke Natronlauge, wobei Kräuselung eintritt, gleichzeitig aber durch die unregelmäßig aufeinander fallenden Streifungen ein Moiréeffekt hervorgerufen wird. Es sind weitere Varianten dadurch möglich, daß zwischen dem ersten und dem zweiten Druck der Stoff durch Pflatschen gleichmäßig angefärbt wird; dann kann die aufgedruckte Gummireserve als Ätze oder Reserve gebraucht werden.

Auf Wollstoffen läßt sich der Kreppeffekt durch Aufdruck zahlreicher Substanzen bewirken, die allerdings meist nur bei erhöhter Temperatur (speziell beim Dämpfen) wirksam sind, so mit Chlorzink, Rhodansalzen, Zinnchlorür, Hydro-sulfrit u. s. w. (GRANDMOUGIN, SIEFERT), von denen vornehmlich die beiden ersten genannten Salze Verwendung gefunden haben. Man druckt eine *konz.* Rhodan-calcium-druckfarbe (1500 g pro kg Tragant) auf und dämpft dann mit der Vorsicht, daß der Stoff vollkommen ungespannt sich kräuseln kann, da der geringste Widerstand die Kreppung vereitelt. Auch hier kann man durch Farbstoffzusätze gefärbte glatte Muster neben gewellten ungefärbten Stellen erzeugen.

Auf Seide kann man sowohl mit Schwefelsäure wie mit starker Chlorzinklösung verschiedene Krepp- und Welleffekte erzielen, die auf der verkürzenden Wirkung einer Schwefelsäure von 45–55° Bé. bzw. einer 20–45° Bé. starken Chlorzinklösung beruhen.

So erhält man Créponeffekte, indem man Uniseidenstoffe mit Fettreserve bedruckt und hierauf durch Säure zieht; nach dem Entfernen der Reserve kräuselt sich der reservierte Teil infolge des Zusammenziehens der nicht geschützten Stellen des Gewebes. Zweifarbige Muster erhält man durch Ausfärben des mit Reserve bedruckten, dann auch des gekräuselten und entfetteten Gewebes.

Die Verkürzung der Seidenfaser mittels Chlorzinks gestattet auch, in gemischten Wollseidengeweben eigentümliche Relieffekte (*bosselés*) zu erzielen, da die Wolle mit diesem Reagens bei geringerer Konzentration (30–40° Bé.) keine merkbare Verkürzung erfährt.

Druckt man auf gemischte Gewebe (Wolle und Baumwolle, Baumwolle und Seide) verdicktes Aluminiumchlorid auf, trocknet und carbonisiert, so werden die bedruckten Stellen infolge der Zerstörung der Baumwolle durchscheinender als die übrigen Stellen. Durch verschiedene Kombinationen beim Weben lassen sich natürlich die verschiedenartigsten Effekte erzeugen.

Kreponware, die ebenfalls zum Bedrucken kommt, wird auch in der Weise erzeugt, daß abwechselnd rechts- und linksgedrehte Schußfäden, in denen die Torsion

durch Dämpfen nicht fixiert wurde, zur Herstellung des Gewebes benutzt werden. Sobald die Schlichte beim Entschlichten durch warmes Wasser gelöst wird, schnurren die Fäden zusammen und bewirken ein Eingehen des Gewebes in der Breite mit gleichzeitiger Wellung und Kräuselung der Oberfläche, die je nach den Bindungsarten der Gewebe verschiedene Formen aufweisen kann. Die Behandlung dieser Ware verlangt einige Vorsicht bei den Druck- und Färbeoperationen, um ein Verziehen zu verhindern.

Die verschiedenen hier verzeichneten Verfahren sowie eine Reihe weiterer, deren Erwähnung hier zu weit führen würde, betreffen meist Saisonartikel, die nur kurze Zeit großen Erfolg aufweisen und dann jahrelang nicht mehr ausgeführt werden.

Druck gemischter Gewebe.

In den vorstehenden Kapiteln ist die Druckerei der drei wichtigsten Fasern: der Baumwolle, Wolle und Seide besprochen worden. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß auch gemischte Gewebe von der Druckereiindustrie veredelt werden, was eine genaue Kenntnis des zu verarbeitenden Materials voraussetzt.

Halbwolle. Die halbwollenen Stoffe bestehen aus baumwollener Kette mit wollenem Einschlag und werden vor dem Drucken in ähnlicher Weise wie Wollmusselin geseift, geschwefelt und gechlort. Sehr gute Resultate liefert auch das Bleichverfahren mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd¹. Früher war auch eine Zinnpräparation üblich, die besonders für Holzfarben vorteilhaft war; man gibt auch jetzt noch vielfach eine Präparation mit Natriumstannat (5 g pro l) und nachfolgendem Trocknen.

Zum direkten Aufdruck benutzt man basische Farbstoffe, mit Tannin fixiert, sowie direktziehende Farben, denen man Glycerin und phosphorsaures Natrium als Fixationsmittel zufügt. Selten werden Beizenfarben verwendet. Die Entwicklung der Farben erfolgt durch Dämpfen, wobei auf den Feuchtigkeitsgrad der Ware und des Dampfes entsprechend Rücksicht zu nehmen ist. Nach dem Dämpfen passiert man durch Brechweinstein, um die basischen Farben zu fixieren, und wäscht.

Der Ätzdruck wird auf vorgefärbter Ware mit Zinnsalzsäuren oder Hydrosulfitätzen ausgeführt; letztere sind vorzuziehen, da von ihnen keine Schwächung der Faser zu befürchten ist. Die Färbungen müssen nach den Methoden der Halbwollfärberei ausgeführt werden, indem man entweder Halbwollfarbstoffe benutzt, welche beide Farben gleich anfärben, oder nach dem Zweibadverfahren arbeitet, bei dem z. B. erst die Baumwolle, dann die Wolle in einem weiteren Bad gefärbt wird. Dieses Verfahren gestattet natürlich auch, auf Baumwolle und Wolle verschiedene Farben (Changeant) zu erzielen.

Für den illuminierten Schwarzartikel kann übrigens auch der PRUD'HOMME-Artikel zur Verwendung kommen (POKORNY).

Nach denselben Prinzipien werden auch Kunstwollstoffe bedruckt sowie die als Mohär bekannten Gewebe, welche aus baumwollener Kette mit Mohärwolle als Einschlag bestehen. Die Sprödigkeit der Mohärfaser bietet übrigens beim Drucken erhebliche Schwierigkeiten.

Halbseide. Vielfach werden halbseidene Stoffe mit Atlasbindung bedruckt, bei denen die Seide auf der rechten Seite überwiegt, wodurch der Eindruck ganz seidener Gewebe erzeugt wird. In vielen Fällen wird man für solche Stoffe die für Baumwolle üblichen Farben verwenden können; doch müssen diese mitunter entsprechend abgeändert werden. Man gebraucht also basische Farben, direktziehende

¹ Über Halbwolldruck vgl. J. POKORNY, Bull. Soc. Ind. Mulh. **70**, 112 [1900].

Farben und Beizenfarben; letztere z. B. im Möbeldruck, der wie beim Kattundruck erfolgt. Hervorgehoben sei nur die Schwierigkeit, mitunter vollkommen glatte Böden zu erhalten; auch hier empfiehlt es sich, gegebenenfalls durch Wasserwalze eine Ebnung der Drucke zu erzielen. Auf solche Stoffe lassen sich weiter eine Reihe der im Kattundruck üblichen Druckverfahren verwenden, so Anilinoxidationsschwarz, dann Diphenylaminschwarz; weiter kann der PRUD'HOMME-Artikel mit weißen und bunten Ätzen ebenfalls auf Halbseide übertragen werden.

Verhältnismäßig selten werden solche baumwollenen Stoffe zu bedrucken sein, in denen nur wenige Seideneffektäden vorkommen; in diesem Fall kommen nur Baumwolldruckfarben in Betracht. Bezüglich der Bleichung der halbseidenen Gewebe sei bemerkt, daß sie zur Entfettung kochend geseift und dann mittels alkalischen Wasserstoffsuperoxyds gebleicht werden. Behandlung mit ätzalkalischen Bädern und Chlor ist ausgeschlossen. Empfehlenswert ist auch die Anwendung von Seifenbädern unter Zusatz von Magnesia und Wasserstoffsuperoxyd, welche gute Resultate liefert.

Für den Ätzdruck verwendet man Hydrosulfitätzen, welche auf ätzbaren Böden sowohl weiße wie bunte Ätzen liefern. Das Ausfärben der Halbseide erfolgt in der für diese Gewebe üblichen Weise, meist durch 2bädiges Färben, welches gestattet, auf beiden Fasern Farbgleichheit oder gegebenenfalls verschiedene Farben zu erzielen.

Verschiedenes. Handelt es sich um das Bedrucken von Woll- und Seidengeweben, so werden wohl hauptsächlich Wollfarben in Betracht kommen; doch sind auch hier einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, da bei Gemischen von Anilinfarben die Seide sich mitunter anders anfärben kann als die Wolle. So wird z. B. für Schwarzböden ein Seidenwollschwarz empfohlen; aus demselben Grund dient auch noch Orseilleextrakt für Granatböden im Handdruck. Das Bedrucken von Leinenware kann, soweit es ausgeführt wird, in der Art geschehen, wie dies bei der Baumwolle geschildert wurde, da die Leinenfaser als Pflanzenfaser auch aus Cellulose besteht. Für Wandteppiche, Portieren u. s. w. werden vielfach Gobelinimitationen auf Jutegewebe ausgeführt; man benutzt dann lichtechte Farben, die meist durch Handdruck aufgetragen werden. Da Waschechtheit nicht nötig ist, wird nach dem Drucken nur im Mather-Platt gedämpft und dann sofort appretiert (kalandriert).

Besondere Industrien sind dann die Druckerei von Hutstümpfen, von Strümpfen, von Pferddecken u. s. w., die entweder von Hand oder auf speziellen Maschinen erfolgt. Die Auswahl der Farben richtet sich nach dem Material und dem beabsichtigten Zweck; es muß hier von Einzelheiten abgesehen werden.

Zeitweise wird auch viel Kettendruck ausgeführt, in dem die Kette vor dem Verweben entsprechende Muster erhält, wodurch ein eigenartiger Effekt beim Fertigstellen erhalten wird. Man führt z. B. für die Bänderindustrie sowohl direkten Druck auf seidenen Ketten wie auch Ätzdruck auf dunklen Böden (schwarz, blau, braun u. s. w.) aus. Die Ausführung erfordert große Vorsicht, damit keine Kettenbrüche auftreten; die Kettenfäden sind stellenweise durch einzelne Schußfäden verbunden, um den Zusammenhalt zu bewirken. Dann werden auch fertige Seidenbänder bedruckt; soll das bedruckte Muster zu Samt aufgeschnitten werden, so muß Tragantverdickung hierzu genommen werden, damit keinerlei Härte entsteht.

Die koloristische Seite der Druckerei.

Die in den vorhergehenden Kapiteln ausgeführten Methoden bilden gewissermaßen nur die Elemente, die der Kolorist zum Illuminieren der Gewebe benützt.

Es kommt nämlich noch eine künstlerische Frage hinzu, die nur gestreift werden kann, da sie der literarischen Behandlung in gedrängter Form schwer zugänglich ist. Vor allem maßgebend sind hier langjährige Erfahrung sowie angeborener oder erworbener Kunstsinne, die harmonische Farbenzusammenstellungen zu erzeugen gestatten, welche den Geschmack der Kundschaft befriedigen und den Absatz bedingen. Es lassen sich allgemeine Regeln kaum aufstellen, weil die Kolorite und Farbenzusammenstellungen nicht nur den subjektiven Ausdruck des künstlerischen Gefühls des Koloristen darstellen, sondern auch, weil die Farben sich nach den Gegenden und der Bevölkerung in weitgehendem Maße ändern. So verlangt der Orient und der Süden grelle und lebhafte Farben, welche in der dortigen Beleuchtung nichts Abstoßendes bieten, während im Norden mehr gedämpfte Töne beliebt sind.

Will man eine Klassifizierung der in der Druckerei gebräuchlichen Muster vornehmen, so sei bemerkt, daß man im Kattundruck hauptsächlich Hemdenartikel, Kleiderstoffe und Möbelstoffe unterscheidet. Die Trennung hat natürlich nichts Absolutes und läßt noch andere Arten zu (Futterstoffe, Deckenartikel, Tüchelfabrikation u. s. w.).

Der Hemdenartikel besteht meist aus einfachen, einfarbigen Mustern, Punkten, Strichen, Streifen u. s. w., die in echten Farben, Anilinschwarz, Alizarinrot, Alizarinrosa, Alizarinviolett, ausgeführt werden; neuerdings kommen hauptsächlich Küpenfarben in Betracht: Indigo, Indanthren, Algol-, Ciba- und Helindonfarben. Es werden auch 2farbige Kombinationen gebraucht: rot und schwarz, rot und blau u. s. w.

Ebenfalls sehr echt ist der Deckenartikel, der ähnliche Farben aufweist, wie der Hemdenartikel, meist ein- und zweifarbig ist, aber viel gedecktere, eigenartige Muster verlangt.

Sehr wichtig ist der Kleiderstoffartikel, der vom einfarbigen Genre bis zu den mehrfarbigen Zusammenstellungen vertreten ist. Zu den einfarbigen gehören z. B. die weißen Ätzmuster auf Anilinschwarz, Pararot, Granat, Indigoblau u. s. w. Die vom Zeichner gelieferte Vorlage wird eben in den verschiedensten Tönen: Schwarz, Rot, Blau, Granat u. s. w. durchgeführt, wobei einzelne Farben, wie die eben genannten, zu den klassischen Artikeln gehören, während andere, um den wechselnden Ansprüchen der Mode, der Kundschaft u. s. w. zu genügen, nach entsprechenden Vorlagen sich richten.

Noch vielseitiger wird der Buntdruckartikel bei mehrfarbigen Mustern, wo die verschiedensten Farbenzusammenstellungen in Betracht kommen können. Eine gegebene Zeichnung kann daher in verschiedener Weise interpretiert werden; es können, wie der Fachausdruck lautet, verschiedene Varianten erzeugt werden, wobei dem Kunstsinne der Koloristen ein weiter Spielraum gelassen wird. Immerhin muß doch bemerkt werden, daß nicht jede Farbenzusammenstellung harmonisch wirkt und daß hier die Einhaltung gewisser Regeln befolgt werden muß, um zu einer künstlerisch wirkenden Musterung zu gelangen. Es ist vor allem ein richtiges Abtönen der verschiedenen Farben gegeneinander notwendig, um die nötige Differenzierung zu erzielen. Ganz besonders wichtig ist dies z. B. bei den Varianten Ton in Ton (Camaïeu). In dieser Beziehung stimmt die Druckerei vollkommen überein mit den graphischen Künsten, bei denen dieselben Anforderungen gestellt werden. An die Kleiderstoffartikel werden meist nur mittlere Echtheitsansprüche gerichtet, da vielfach lebhafte Töne nötig sind, die besonders bei Blumenmustern nur mit basischen Farbstoffen erreicht werden können.

In ähnlicher Weise wird auch der Wollmusselinartikel erhalten, dessen Muster und Kolorite vielfach den im Kattundruck üblichen entsprechen.

Der Möbelartikel erfordert dagegen vor allem ausgezeichnete Lichtechtheit; es kommen zu seiner Ausführung meist Beizenfarben in Betracht, die entweder allein oder gemischt verwendet werden. Der Möbelartikel unterscheidet sich von dem Kleiderstoffartikel nicht nur in den verwendeten Farben, sondern hauptsächlich in den Mustern; auch hier gibt es einfarbige Muster (Jouy) bis 12farbige Muster, soweit Walzendruck in Betracht kommt. Im Handdruck ist die Farbenzahl nicht mehr begrenzt, und es werden hier z. B. Gobelinimitationen ausgeführt, welche in künstlerischer Hinsicht den weitestgehenden Ansprüchen genügen.

Die Art, wie das Bemustern erfolgt, wurde bei Herstellung der Druckfarben bereits angedeutet. Es sind in den verschiedenen Farbengattungen die verschiedensten Töne: Rot, Blau, Gelb, Grün u. s. w. vertreten, aus denen man durch Coupierung mit Verdickung einerseits hellere Töne, andererseits durch Mischung von 2 Farben in entsprechendem Verhältnis Mischöne herstellen kann. Auch wurde bereits angedeutet, daß man beim Mischen nur gleichartige Farben verwenden soll; es können aber in einem Muster ganz gut basische Farben neben Chromfarben und direktziehenden Farben gleichzeitig dienen. Die jeweilige Auswahl hängt von verschiedenen Faktoren ab, die hier ausführlich nicht besprochen werden können. Auch die Reihenfolge der Farben beim Drucken ist nicht gleichgültig; auch hier müssen soweit wie möglich die hellen bzw. lebhaften Farben zuerst gedruckt werden; erst in letzter Hand die dunkelste Farbe, insbesondere die Böden.

Ein erfahrener Kolorist kennt nun meistens seine Farben derartig, daß er ohne Vorproben die betreffenden Farben in der entsprechenden Stärke direkt angeben kann, wofür eben besondere Abkürzungen und Zeichen üblich sind. Die in der Farbküche richtig hergestellten Druckfarben ergeben dann das vorausgesehene Ergebnis. Immerhin ist bei Neumusterungen oder bei großen Partien Ware stets anzuraten, eine Vorprobe zu machen, um ev. stets mögliche Irrtümer oder Verwechslungen zu verhindern.

Vielfach wird in den Druckfabriken so gearbeitet, daß Musterkollektionen in den verschiedensten Artikeln auf verschiedenen Stoffen hergestellt werden, die dann der Kundschaft vorgelegt werden und auf welche die Bestellungen erfolgen. Es ist dann bei Ausführung der Ware natürlich notwendig, daß diese mit den Vorlagen möglichst übereinstimmt, da Unstimmigkeiten in den Farben leicht zu Differenzen Anlaß geben können, obgleich die Ansprüche hier vielleicht nicht ganz so weitgehend sind, wie z. B. in der Glattfärberei.

Literatur: A. AXMÄCHER, Praktischer Führer durch den Zeugdruck. 2 Bände. Hannover 1908. — BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK, Indanthrenfarbstoffe im Druck. — FR. BAYER & CO., Die Beizenfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & CO. in Druckerei und Färberei. Elberfeld 1898. — FR. BAYER & CO., Die Wollfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & CO. im Wolldruck. Elberfeld 1898. — F. BERNER, Die Druckerei in ihrem ganzen Umfang auf Wollen-, Halbwollen-, Seide- und Filzstoffen, samt der Buntdruckerei. Stuttgart 1853. — L. CASSELLA & CO., Die Druckerei von Baumwollgeweben mit den Farbstoffen von L. CASSELLA & CO. Mainkur 1905. — F. CRACE-CALVERT, Dyeing and Calicoprinting. London 1876. — W. CROOKES, A practical handbook of dyeing and calicoprinting. London 1874. — W. CROOKES, Dyeing and tissue printing. London 1882. — J. DÉPIERRE, Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles. 5 Bände. Paris 1891–1903. — J. DÉPIERRE, Traité du fixage des couleurs par la vapeur. Paris 1879. — J. DÉPIERRE, L'impression des tissus spécialement l'impression à la main à travers les âges et dans les divers pays. Mülhausen 1910. — DOLLFUS-AUSSET, Matériaux pour la coloration des étoffes. Paris 1865. — G. DUERR und TURNBULL, Bleaching and Calicoprinting. 1890. — W. ELBERS, Die Bedienung der Arbeitsmaschinen zur Herstellung bedruckter Baumwollstoffe. Braunschweig 1909. — R. ERNST, Praktische Anleitung zur Bleicherei und Druckerei von Jutestoffen aller Art. Leipzig 1887. — FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, Die Teerfarbstoffe der FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING auf dem Gebiete der Baumwolldruckerei. Höchst 1907. — R. FÖRSTER, Die Zeugdrucke der byzantinischen, romanischen, gotischen und späteren Kunstepochen. Straßburg 1904. — R. FÖRSTER, Die Kunst des Zeugdrucks vom Mittelalter bis zur Empirezeit nach den Urkunden und alten Originaldrucken. Straßburg 1898. — A. GANSWINDT, Katechismus der Färberei und des Zeugdrucks. Leipzig 1904. — C. F. GUIGNET, F. DOMMER und J. GRANDMONTAIN, Teinture et impression. Paris 1895. — JOULET, Die Woll- und Seidendruckerei in

ihren ganzen Umfang. Wien 1879. — H. KILLMEYER, Die Entwicklung der Anilinschwarz in der Druckerei und Färberei. Leipzig 1893. — W. H. v. KURRER und R. ENGLIS, Färberei und Druckerei. Leipzig 1871. — W. H. v. KURRER, Die Druck- und die Färbekunst in ihrem ganzen Umfang. 3 Bände. Wien 1842. 1850. — W. H. v. KURRER, Geschichte der Zeugdruckerei. Nürnberg 1844. — F. LAUBER, Handbuch des Zeugdrucks. 4 Bände. Leipzig 1902–1908. — E. NÖLTING und A. LEHM, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin 1904. — J. PERSOZ, Traité théorique et pratique de l'impression des tissus. 4 Bände. Paris 1846. — M. PRUD'HOMME, Teinture et impression. Paris 1894. — F. F. RUNGE, Die Kunst zu drucken. 1842. — A. SANSONE, Der Zeugdruck. Berlin 1890. — M. P. SCHÜTZENBERGLER, Traité des matières colorantes et leur application à la teinture et à l'impression. Paris 1867. — H. SILBERMANN, Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinnstfasern. 2 Bände. Dresden 1901–1903. — Soc. Ind. Mulhouse, Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse. Mulhouse 1900. — V. H. SOXHLET, Die Praxis der Anilinfärberei und Druckerei auf Baumwollwaren. Wien 1890. — G. STEIN, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe. Braunschweig 1883. — TRIAPKINE, Rongage du rouge turc par la méthode alcaline. Paris 1897. — B. F. WHARTON und V. H. SOXHLET, Die Kattundruckerei. Wien 1892. *E. Grandmugin.*

Druckfarben, Druckerschwärze s. graphische Farben.

Druckfässer (Druckbirnen, Montejus) sind Gefäße, welche nach Art des Heronballs zum Befördern von Flüssigkeiten mittels Druckluft dienen. Das Prinzip ist in Abb. 23 dargestellt.

A ist ein allseitig verschlossenes Gefäß, welchem durch den Deckel *B* hindurch die Flüssigkeit durch die Leitung *C* mit dem Absperrventil *G* zugeführt wird. Die Abführung erfolgt durch das bis zum Boden reichende Rohr *D*. Die Druckluft tritt durch die Leitung *E* mit Absperrventil *H* ein und durch die Leitung *F* mit Absperrventil *J* aus. Der Hebevorgang zerfällt in die Einlauf- und Hebeperiode, oftmals auch Saug- und Druckperiode genannt. Die zu fördernde Flüssigkeit tritt durch die Leitung *C* bei geöffnetem Ventil *G* in den Behälter *A* ein, während die verdrängte Luft durch das geöffnete Ventil *J* entweicht. Das Ventil *H* ist während dieser Zeit geschlossen. Die Hebeperiode beginnt damit, daß die Ventile *G* und *J* geschlossen werden und das Ventil *H* geöffnet wird. Die nunmehr in den Behälter *A* eintretende Druckluft preßt die Flüssigkeit durch die Leitung *D* in den sich daran anschließenden Behälter. Ist sämtliche Flüssigkeit aus dem Behälter *A* entfernt — was sich durch die in die Leitung *D* eindringende Druckluft bemerkbar macht — so wird das Ventil *H* geschlossen und das Ventil *J* geöffnet. Hierdurch erfolgt der Druckausgleich des Behälters *A* mit der Außenluft, und nach Öffnung des Ventils *G* kann von neuem Flüssigkeit in den Behälter *A* einfließen. An Stelle des Absperrventils *G* kann ein Rückschlagventil genommen werden, um die Handhabung zu vereinfachen. Leitung *C* und *D* können, wie punktiert angegeben, oberhalb des Deckels *B* vereinigt werden; es mündet dann also die zufließende Flüssigkeit am Boden des Behälters *A*. Hierdurch läßt sich das Ventil *G* besser dicht halten, da es ständig mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt. Auch die beiden Druckluftleitungen *E* und *F* können oberhalb des Deckels *B* vereinigt werden, so daß dieser nur 2 Durchbohrungen erhält. Noch weitere Vereinfachung wird durch Ersatz der beiden Luftventile *H* und *J* durch einen Zweigeghahn beim Druckgefäß „Wotan“ erreicht (*Z. angew. Ch.* 1899, 1157). Da hier auch das Ventil *G* als Rückschlagventil ausgebildet ist, beschränkt sich die ganze Bedienung auf eine Hahnstellung während jeder Periode. Die Leitungen *C* und *F* werden weiter als die Leitungen *D* und *E* genommen, um die Einlaufperiode abzukürzen. Zweckmäßig wird die Leitung *C* mit einem besonderen Speisegefäß verbunden, dessen Inhaltsveränderung als Kontrolle für den Ablauf in das Druckgefäß *A* dient, aber auch beim Undichtwerden des Ventils *G*, womit bei ätzenden Flüssigkeiten stets gerechnet werden muß, eine große Sicherheit gegen Spritzer schafft. Die Ventile *H* und *J* müssen in jedem Fall so hoch angebracht werden, daß sie selbst beim höchsten Stand des Speisegefäßes nicht von der Flüssigkeit erreicht werden.

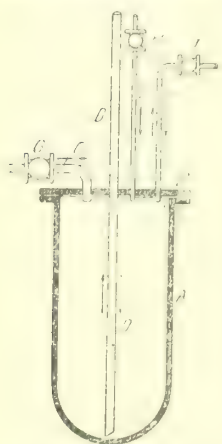


Abb. 23. Druckfaß.

schlagventil ausgebildet ist, beschränkt sich die ganze Bedienung auf eine Hahnstellung während jeder Periode. Die Leitungen *C* und *F* werden weiter als die Leitungen *D* und *E* genommen, um die Einlaufperiode abzukürzen. Zweckmäßig wird die Leitung *C* mit einem besonderen Speisegefäß verbunden, dessen Inhaltsveränderung als Kontrolle für den Ablauf in das Druckgefäß *A* dient, aber auch beim Undichtwerden des Ventils *G*, womit bei ätzenden Flüssigkeiten stets gerechnet werden muß, eine große Sicherheit gegen Spritzer schafft. Die Ventile *H* und *J* müssen in jedem Fall so hoch angebracht werden, daß sie selbst beim höchsten Stand des Speisegefäßes nicht von der Flüssigkeit erreicht werden.

Das Druckfaß *A* wird oft mit Flüssigkeitsstand (Glasrohr oder Schwimmer) oder Probeghahn versehen, auch mit Manometer zur Kontrolle des jeweiligen Luftdrucks. Das Manometer bildet aber auch für die Hebung selbst ein sichtbares Kennzeichen, da mit dem Eindringen von Druckluft in das Rohr *D* der Druck plötzlich sinkt und die Ventile umzustellen sind. Das Eindringen von Luft in das Rohr *D* führt zu heftigen Erschütterungen desselben und zum Verspritzen der Flüssigkeit am Ende der Hebeperiode. Das Rohr *D* (die Steigeleitung) muß daher entsprechend kräftig befestigt und zur Unschädlichmachung der Spritzer an der Mündung mit besonderen Spritzköpfen (d. s. Köpfe mit Siebeinschaltung) versehen sein. Die Steigeleitung muß in stetem Fall bzw. Ansteigen gelegt werden; besonders schädlich sind wiederholte Senkungen und Steigungen, ev. muß ein Schenkelpunkt vorgesehen werden, der nach dem Druckfaß und nach dem Fördergefäß hin Fall gibt. Die Steigeleitung wird oft mit Absperrvorrichtungen, Ventilen oder gesicherten Hähnen ausgerüstet, um die lastige Zumischung von Druckluft am Ende der Hebeperiode ganz auszuschließen oder die Flüssigkeit nach verschiedenen Stellen hin zu verteilen. Die durch das Ventil *J* entweichende Druckluft, auch Abluft genannt, enthält oft Flüssigkeitsspritzer, die am einfachsten durch ein vorgeschaltetes besonderes Gefäß aufgefangen werden, und solche Gase wie Chlor, Salzsäure, schweflige Säure, Salpetersäure, falls Flüssigkeiten mit diesen Bestandteilen zu fördern sind. Soweit diese Gase nicht durch einfache Mittel z. B. kleine Absorptionsvorrichtungen unschädlich gemacht werden können, muß die Abluft in die Lasse oder über

das Dach hinaus geführt werden. Besondere Aufmerksamkeit muß leicht verdunstenden, brennbaren Flüssigkeiten gewidmet werden, z. B. Äther, Benzin, Benzol; als Druckmittel werden oftmals anstatt Luft Kohlensäure oder sauerstoffarme Gase wie abgekühlte und gereinigte Feuerungsabgase benutzt, um das Entstehen explosibler Gase zu vermeiden; auch wird unter Einschaltung eines Lufterkessens Dampf zwecks Erleichterung der Kondensation eingeführt. In neuester Zeit sieht man für feuergefährliche Flüssigkeiten von Druckgasen häufig ab und verwendet unter Druck stehende indifferente Flüssigkeiten, die natürlich durch besondere Pumpvorrichtungen zu bedienen sind. Die Hilfsflüssigkeiten müssen ein von der Förderflüssigkeit abweichendes *spez. Gew.* besitzen, um der Vermischung beider vorzubeugen.

Die Förderung mittels des Druckfasses ist, wie bereits angegeben, periodisch, d. h. unterbrochen durch die Einlaufperiode. Wird Wert auf ständig gleichmäßigen Flüssigkeitstransport gelegt, so schaltet man in die Hebeleitung ein windkesselartiges Gefäß ein, das unter gleichbleibendem Druck gehalten wird, oder verkuppelt 2 Druckfässer so miteinander, daß sich ihre Einlauf- und Hebeperioden gegenseitig ergänzen. Vorteilhaft wird in die Ableitung vom Windkessel eine Kontrollvorrichtung für die Durchlaufmenge eingeschaltet, deren besondere Regelung durch Ventile vorgenommen wird. Oft genügt schon die Verwendung genügend großer Druckfässer, um die Unterbrechung der Hebeperiode erträglich zu machen.

Die Druckfässer können liegend oder stehend angeordnet sein. Meist entscheidet hierbei die Platzfrage; doch auch die Beschaffenheit der zu fördernden Flüssigkeit kommt hierfür in Betracht. Flüssigkeiten mit größeren oder geringeren Niederschlagsmengen müssen während der Förderung ständig gerührt werden, und da sich hierfür Rührwerke mit wagrechter Achse am besten eignen, werden auch die Druckfässer wagrecht eingebaut. Für leicht erstarrende oder krystallisierende Flüssigkeiten verdient die senkrechte Stellung den Vorzug, weil die Wärmeverrichtungen sich hierfür besser montieren lassen. Auch die leichte Zugänglichkeit der Wandungen, bei geräumigeren Druckfässern noch durch Mannlöcher für die Innenbesichtigung erleichtert, spielt hierbei eine Rolle. Die Aufstellung findet gewöhnlich oberhalb des Fußbodens statt. Ist dies aus Rücksicht auf die Speisegeräte nicht möglich, so werden sie in den Boden versenkt, doch sieht man meist vom Eingraben, also von der unmittelbaren Berührung mit der Erde ab, weil hierdurch jede Kontrolle der Dichtigkeit verloren geht, und lagert die Druckfässer in leicht zugänglichen Senkgruben, die durch ein „Sumpfloch“ bei feuchtem Boden ständig trocken gehalten werden.

Das Material der Druckfässer hängt in erster Reihe von der zu fördernden Flüssigkeit ab. Meist besteht es aus genietetem oder geschweißtem Eisenblech; doch wird auch Gußeisen oft verwendet. Für spezielle Fälle benutzt man Kupfer, Messing, Aluminium, Blei, Holz, Hartgummi, ja sogar Steinzeug. Weniger druckfeste Materialien werden durch äußere Versteifung gesichert oder in druckfeste so eingebaut, daß der Druck innen und außen gleichmäßig wirkt, also sich gegenseitig aufhebt. Dies ist z. B. schon der Fall, wenn die nicht druckfesten Gefäße in die druckfesten lose eingesetzt werden; aber dann liegt die Gefahr vor, daß die Flüssigkeit in den Zwischenraum überläuft. Man füllt diesen daher mit einer indifferenten Flüssigkeit, z. B. einem schweren Kohlenwasserstoff an, der den Druck ebenfalls überträgt, und schützt den oberen Raum besonders. Blei, Kupfer, Zinn u. dgl. werden vielfach als Überzug für die Innenwandung der Druckfässer angewendet; doch entstehen leicht Falten und Wülste, wenn die zwischen Wandung und Überzug verbliebene Luft nicht durch besondere Öffnungen nach außen entweichen kann. Bei Bleiauskleidung läßt sich diese Schwierigkeit durch innige Verbindung mit der Wandung — homogene Verbleiung — völlig beseitigen, doch ist diese sehr teuer. Steinzeug wird in Form von einzelnen, gut miteinander zusammengepaßten Tafeln auf die Innenwandung gekittet, kann aber auch als ganzes Stück, z. B. als Topf, unter Ausfüllung sämtlicher Zwischenräume mit Kittmasse eine vollständig starre Verbindung mit dem Druckfaß

eingehen; man spricht dann von gepanzerten Druckgefäßen, die für jede praktisch in Betracht kommende Förderung genügende Sicherheit bieten. Nicht besonders gesicherte Steinzeugdruckfässer können übrigens je nach ihrer Größe zu beträchtlichen Überdrucken herangezogen werden, so z. B. solche von 60 l Inhalt können mit 2,5 und von 2 cbm mit $\frac{3}{4}$ Atm. Überdruck beansprucht werden.

Die Form der Druckfässer ist sehr mannigfach. Außer der reinen Kugelgestalt kommen zylindrische mit und ohne Seitenflanschen vor, auch kesselartige Gefäße oder liegende Zylinder mit domartigen Aufsätzen. Die Form hängt in erster Reihe von dem Verwendungszweck ab, der sehr vielseitig ist. Die Druckfässer treten in vielen Fällen an die Stelle von Pumpen, vor denen sie den Vorzug der bequemen Montage, besonders aber des Fehlens leicht abnutzbarer, besondere Aufwartung erfordernder Teile wie Kolben, Lager, Ventile, Stopfbüchsen besitzen. Sie dienen zur Förderung von Wasser z. B. für Hauswasserleitungen, von Lösungen, Ölen, Kohlenwasserstoffen wie Benzin, Petroleum, besonders aber von ätzenden Flüssigkeiten wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, für die sie bisher unentbehrlich sind. Für periodische oder kontinuierliche Prozesse fördern sie die zu- oder abfließenden Flüssigkeiten in hoch oder weit gelegene Behälter und dienen zum Be- und Entladen von Bahnwagen und Schiffen. Hierbei macht sich die bequeme Montage mittels biegsamer Leitungen sehr geltend. Auch zur Bedienung von Filterpressen und Streudüsen werden sie häufig verwendet, sie haben hierbei den Vorzug, daß sie ihre Leistung den Betriebsverhältnissen allein durch Ventilverstellung anpassen können. Die periodische Förderung kann, falls sie schaden sollte, durch die oben angegebenen Mittel in kontinuierliche umgewandelt werden.

Eine besondere Vereinfachung der Druckfässer sind die Pulsometer (s. d.), welche die Ventile für die Druckluft automatisch verstellen. Der Druckfaßförderung sind in der letzten Zeit (s. TH. MEYER, *Z. angew. Ch.* 1909, 1841) eingehende Studien betreffs der Vorzüge und Nachteile gegenüber Pumpen gewidmet worden; doch sind die Betriebskosten allein, wenn sie auch höher sind, noch nicht entscheidend gegenüber der Einfachheit des Betriebs; aber auch die MEYERSchen Zahlen sind noch nicht als endgültig anzusehen.

H. Rabe.

Druckfilter s. Filter.

Druckgefäße nennt man Behälter, in denen chemische Reaktionen unter erhöhtem Druck vorgenommen werden. Der Druck kann sehr beträchtliche Anforderungen an das Konstruktionsmaterial stellen, noch dazu, wenn gleichzeitig höhere Temperatur in Frage kommt. Für den Laboratoriumsbedarf verwendet man Schießrohre, d. h. in einer Capillare endende zugeschmolzene Glasrohre, die in einem besonderen Ofen — Schießofen — erhitzt werden. Für niedrigere Temperaturen werden Flaschen mit halbkugelförmigem Boden benutzt, deren Hals besonders gesicherten Gummiverschluß erhält. Für größere Substanzmengen bedient man sich der Autoklaven (s. d. Bd. II, 53).

H. Rabe.

Druckmesser s. Manometer und Zugmesser.

H. Rabe.

Druckpumpen s. Pumpen.

Druckreduzierventile s. Druckregulatoren.

Druckregulatoren, Druckregler, bezwecken die selbsttätige Herstellung eines bestimmten, möglichst gleichmäßigen Druckes in Leitungen oder Räumen, die mit Gasen oder Flüssigkeiten angefüllt sind. Sie dienen teils dazu, den Drucküberschuß abzuführen, teils den fehlenden Druck zuzuführen aus Räumen, die höheren Druck besitzen. Man nennt sie in diesem Fall Druckreduzier- oder Druckminderungsventile. Zur Druckregelung dienen die auch für die Druckanzeige

verwendeten Teile, wie Flüssigkeitssäulen, z. B. von Wasser, Glycerin, Quecksilber, ferner Schwimglocken, mit Gewicht oder Feder belastete Kolben und Membranen, welche mit Drosselungs- oder Öffnungsvorrichtungen wie Ventilen, Flüssigkeitsverschlüssen etc. verbunden sind. Jedoch sind für die Regelungsvorrichtungen bedeutend größere Kräfte erforderlich, nicht nur um die Reibung zu überwinden, selbst bei geringen Druckänderungen, sondern auch um die jeweilige Einstellung zu sichern. Man unterscheidet Druckregler I. für Luft und andere Gase, II. für Dampf und III. für Flüssigkeiten und trennt diese wieder in Druckregler a) für Vakuum, b) für gewöhnlichen, c) für mittleren und d) für Hochdruck.

I. a) Druckregler für Luft und andere Gase von Vakuumdruck kommen besonders bei Vakuumdestillationen in Frage.

Von PERKIN (*Ch. Ztg.* 1888, 825) und HANFLAND (*Ch. Ztg.* 1904, 706) werden 2 elektrisch betätigte Vorrichtungen beschrieben. Ersterer benutzt einen elektrischen Kontakt zur Öffnung eines Lufteinlaßventils, falls die ständig arbeitende Pumpe das Vakuumbarometer zu hoch ansteigen läßt, letzterer regelt den Elektromotor der Vakuumpumpe selbst, d. h. schaltet ihn ein oder aus, je nachdem das Vakuum die mit einer Quecksilberwippe festgestellten Grenzen nach oben oder unten erreicht. Der von SCHREFELD konstruierte Apparat wird wegen der Gleichmäßigkeit des Vakuums sehr gelobt. Einfacher erscheint der Vakuumregler von REIFF (*Z. angew. Ch.* 1909, 1360), der in die Vakuumleitung eingeschaltet wird. Er besteht, wie aus der Abb. 24 hervorgeht, aus einem Gabelrohr GRG' , dessen unterer Teil R in einen Konus C mündet, in welchen ein geschlossenes Winkelrohr V eingeschlifft ist, das ebenso wie der untere Teil des Gabelrohrs R mit Quecksilber gefüllt wird. Beim Anstellen der Saugpumpe wird das Quecksilber in die Gabelung hineingesogen und versperrt somit den Durchgang G' vom Vakuumapparat zur Pumpe G . Erst wenn das Vakuum bis zur Gabelung fällt, kann von neuem Luft hindurchtreten. Das Vakuum wird durch die Drehung des Rohres V im Konus C eingestellt, u. zw. unabhängig vom äußeren Luftdruck, da es oben geschlossen ist.

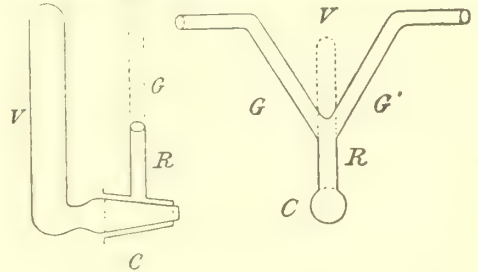


Abb. 24. Vakuumregler von REIFF.

I. b) Druckregler für Luft und andere Gase von gewöhnlichem Druck sind besonders angebracht bei Destillationen und Sublimationen, die bei genau 760 mm Druck, also unabhängig von dem jeweiligen Atmosphärendruck, vorgenommen werden sollen, in erster Reihe also für analytische Zwecke. Doch kann es sich auch darum handeln, den jeweiligen Druck um eine geringe, aber genaue Größe zu unter- oder überschreiten. Bei technischen Gasreaktionen liegt oft diese Aufgabe vor.

Für Herstellung des normalen Druckes haben sich 2 Apparate von RABE bewährt, die, im Prinzip übereinstimmend, für niedrigeren und höheren Atmosphärendruck gebraucht werden. Abb. 25 ist für höheren Druck bestimmt. Der auf normalen Druck zu erhaltende Raum A wird durch die Leitung B mit dem verhältnismäßig hohen Gefäß C verbunden.

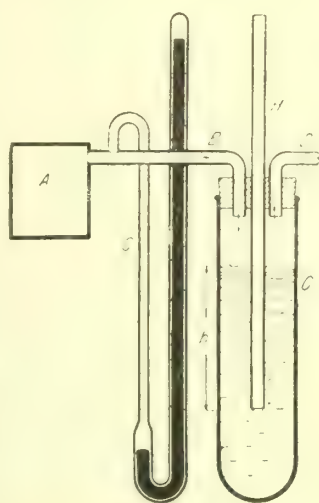


Abb. 25. Druckregler von RABE.

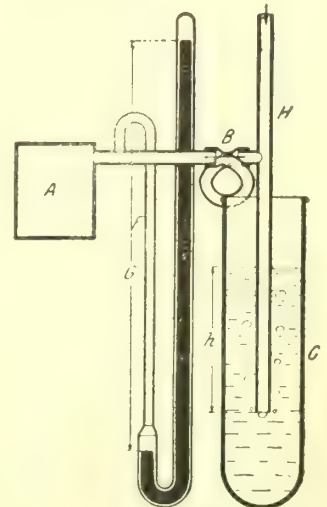


Abb. 26. Druckregler von RABE.

Durch dessen oberen Abschluß ragt ein verschiebbares Rohr H hindurch, welches in die Flüssigkeit eintaucht. Ein drittes Rohr D führt nach außen, es dient zum Absaugen eines Luftstroms und zur Erzeugung einer solchen Druckerniedrigung, daß Luft in Blasenform durch das Rohr H hindurch-

tritt. Die Eintauchtiefe h von H wird nach einem mit dem Raum A verbundenen oder von B abgezwigten Barometer G geregelt, welches den absoluten Druck anzeigt. Für niedrigeren Druck eignet sich der Apparat nach Abb. 26. Hier wird der Raum A direkt mit dem im Gefäß C verschiebbaren Rohr H verbunden, welchem so viel Druckluft zugeführt wird, daß sie aus seinem unteren Ende austritt. Die Eintauchtiefe h richtet sich wieder nach der Angabe des Barometers G .

An Stelle der Luft benutzt SCHELLER (*Ch. Ztg.* 1913, 917) einen Wasserstrom mit Überlauf, um den normalen Druck im Destillationsraum herzustellen; doch eignet sich sein Apparat nur für niedrigere Luftdrucke und für Destillationen, die nicht mit Gasentwicklung verbunden sind, während bei den Apparaten RABIS die Gasentwicklung keine Rolle spielt; ja sie können gerade für chemische Prozesse angewendet werden, die mit Gasströmungen verknüpft sind. Auch kann in ihnen jeder beliebige Druck hergestellt und aufrechterhalten werden, wenn das Barometer durch ein offenes Manometer ersetzt wird. Die Eintauchtiefe h entspricht dann der Manometeranzeige.

I. c) Druckregler für Luft und andere Gase von mittlerem Druck.

Hierher gehören in erster Reihe die Leuchtgasdruckregler (vgl. auch Leuchtgas). Bekanntlich wird der Gasdruck in den Leitungen bereits durch das Gewicht der Gasometerglocke geregelt, die mehr oder weniger in die Absper rflüssigkeit eintaucht. Doch muß ständig mit wechselndem Druck gerechnet werden, da einmal das Gewicht der Glocke von der Eintauchtiefe abhängig ist und zweitens die Reibung in den Leitungen Druckverluste ergibt. Es würde aber durchaus unrentabel sein, so weite Leitungen anzuwenden, daß auch bei stärkstem Gasverbrauch kein wesentlicher Druckabfall eintritt. Man verwendet daher Druckregler für die die Gasanstalt verlassenden Gase. Die Regler zerfallen in trockene und nasse. Bei ersteren

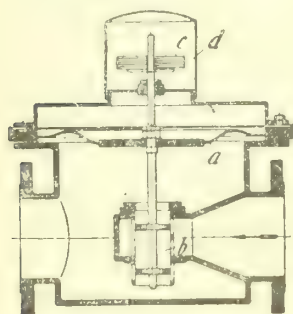


Abb. 27. PINTSCH-Membranregler.

wird eine mit einem Gewicht belastete Membran, meist aus Leder bestehend, durch den Gasdruck von ihrer Auflage abgehoben und drosselt hierdurch den Zugang zum Membranraum so weit ab, daß ein der belasteten Membran entsprechender Gasdruck sich herstellt. Sinkt infolge Gasabströmung der Druck

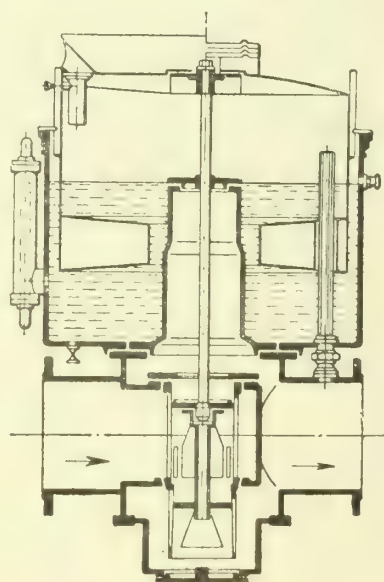


Abb. 28. Nasser Druckregler von PINTSCH.

des Membranraums, so senkt sich die Membran und gibt größeren Gaszugang frei.

Man unterscheidet Druckregler für Einzelbezirke, Wohnungen und Einzelflammen. Die ersteren haben natürlich den größten Durchlaß, aber auch besondere Vorrichtungen zur Verstärkung des Druckes entsprechend der Verbrauchsmenge.

Die gewöhnliche Ausführung für Bezirksregler gibt die Abb. 27 an. Sie stellt einen PINTSCH-Membranregler dar, wobei a die mit Gewichten c belastete Membran und b ein Doppelventil ist; d dient als Schutzkappe. Man sieht ohne weiteres, daß der Gaszutritt umso mehr abgedrosselt wird, je mehr der Druck steigt, d. h. je höher sich die Membran a hebt. In Abb. 28 ist ein nasser Druckregler von PINTSCH abgebildet. Hier wird das Doppelventil mit einer Schwimglocke verbunden, die mit einem Gewicht (rechter Schnitt) belastet ist. Erreicht die Glocke durch den Druck der Abströmseite einen bestimmten Stand, so entsteht eine entsprechende Stellung des Doppelventils. Um nun den Druck bei größerer Verbrauchsmenge zu steigern, wird die Glocke durch Auflegen weiterer Gewichte stärker belastet oder aber, was vorzuziehen ist (s. linken Schnitt), mit Wasserbelastung versehen, welche allmählich vergrößert oder vermindert, ja sogar automatisch betätigt werden kann entsprechend den Druckverhältnissen der betreffenden Bezirke.

Für Hausleitungen bedient man sich der gleichen Ausführungen, doch gewöhnlich ohne besondere Einstellvorrichtungen für Mehrverbrauch. Als Reglerteile dienen ebenfalls Membranen oder Glocken, letztere mit Wasser, Glycerin oder Quecksilber abgedichtet.

Neben der PINTSCHschen Anordnung wie der Abb. 28 entspricht, möge der Druckregler der CENTRALWERKSTATT DESSAU in Abb. 29 beschrieben werden. *G* ist die Tauchglocke mit der Verbindungsstange *S* zur Betätigung des Ventilkegels *M* für die Durchströmung des Gases von *E* nach *A*. Die Stange *S* wird in dem gabelförmigen Führungsbock *H* in *K* und *J* geführt. Das Loch *B* überträgt den Druck auf den Raum unterhalb der Glocke. Diese selbst ist mit scheibenförmigen Gewichten belastet und taucht in die Flüssigkeit (Wasser oder Glycerin), die mit den Schrauben *D* und *D'* eingestellt wird. Die Glocke ist von einem Gehäuse mit Deckel *F* umgeben, der durchbohrte Stopfen *C* stellt die Außenverbindung her. Strömt das Gas von *E* nach *A*, so hebt sein Druck die Glocke *G* entsprechend der Belastung und stellt eine bestimmte Drosselung durch Anheben des Ventilkegels *M* her. In dem Maße, wie sich der Druck bei *A* erniedrigt, fällt die Glocke und gibt größeren Durchgang frei.

Die GASMESSEFABRIK MAINZ, ELSTER & Co., führt außer ähnlichen Regulatoren einen Drehschieberverschluß aus, der durch die Gestaltung der Öffnung plötzliche Druckveränderungen verhütet; außerdem wird die Regelung völlig unabhängig vom Anfangsdruck hergestellt.

Den gleichen Effekt erzielt MARCUS, Halensee, mit dem STOTTschen Gasregler. Dieser besteht, wie die Abb. 30 zeigt, aus einem Doppelventil *D*, das von der Glocke *B* mittels der Stange *E* bedient wird. Die Glocke *B* taucht in einen ringförmigen, mit Quecksilber angefüllten Verschluß und wird durch die Gewichte *A* belastet. Der Gaseintritt erfolgt unten oder seitlich rechts, der Austritt seitlich links. Der auf der Austrittsseite lastende Druck überträgt sich auf die Glocke *B* und demgemäß auf das Doppelventil *D*. Infolge seiner einfachen und zuverlässigen Bauart hat sich der STOTTsche Regler gut eingeführt.

Bei Einzelflammenregelung benutzt man wegen der verhältnismäßig geringen Durchgangsmenge anstatt der Doppelventile einfache Konusventile, als regelnden Teil für genauere Einstellung die Glocke, doch auch Membran.

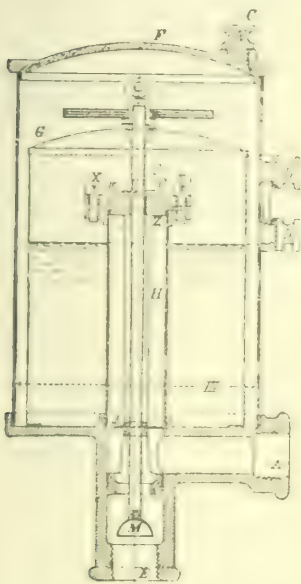


Abb. 29. Druckregler
der CENTRALWERKSTATT
DESSAU.

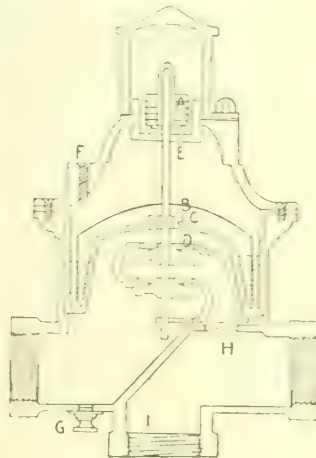


Abb. 30. STOTTscher Gasdruck-
regler.

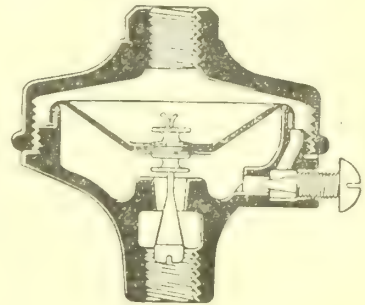


Abb. 31. Gasdruckregler
der GASMESSEFABRIK
MAINZ, ELSTER & Co.

Der Gasdruckregler von MOITESSIER enthält z. B. eine Glocke mit Konusventil. Besondere Beachtung verdienen die Regler von ELSTER und TIEFTRUNK, da sie die Gasgeschwindigkeit direkt regeln, indem sie den Gasdruck auf beide Seiten des Reglerteils, also der Glocke oder Membran, einwirken lassen und hierdurch den Zutritt verstellen.

Abb. 31 zeigt die Ausführung der GASMESSEFABRIK MAINZ, ELSTER & Co. speziell für Straßenflammen. Als Reglerteil wird eine Membran benutzt, welche auf beiden Seiten vom Gas umspült wird und, solange kein Durchgang stattfindet, durch ihr Eigengewicht den Verschlußkonus des Gaseintritts geöffnet hält. Strömt dagegen Gas durch den Apparat hindurch, so entsteht durch die Drosselung der Übergangsleitung vom Raum unterhalb der Membran zum Raum oberhalb derselben eine Druckdifferenz, die als Durchbiegung der Membran nach oben zum Ausdruck gelangt und den Verschlußkonus der Eintrittsleitung anhebt. Die hierdurch verminderte Gaszufuhr beeinflusst die Druckdifferenz zu beiden Seiten der Membran, und so ergibt sich ein Gleichgewichtszustand, d. h. eine Gasgeschwindigkeitsregelung, die durch die Drosselschraube der Übergangsleitung für beliebige Gas Mengen eingestellt wird. In ähnlicher Weise wirkt der Regler von TIEFTRUNK, der in den Fuß des Bunsenbrenners eingebaut wird.

Die in den letzten Jahren vorgenommenen Druckerhöhungen der Gasleitung haben beträchtliche Anforderungen an die Druckregelung gestellt, die sich umso komplizierter gestalten, je vielseitiger die Druckverhältnisse geworden sind. Druck-

erhöhungen werden z. B. für die Preßgasglühlichtbeleuchtung benötigt, ferner für die Versorgung von entfernten Gebieten. In beiden Fällen wird das Gas durch besondere Pumpvorrichtungen gefördert. Steigt hierbei der Druck am Austritt der Pumpe zu stark, so wird ein Membrandruckregler, wie in Abb. 27 beschrieben, aber in umgekehrter Richtung und mit entsprechender Belastung der Membran, in die Druckleitung eingeschaltet. Beim Anwachsen des Druckes über ein gewisses Maß hebt sich dann die Membran und gibt den Durchgang nach der andern Seite frei, die mit der Pumpensaugseite in Verbindung steht. Man nennt solche Apparate Umlaufregler. An die Fernleitungen mit höherem Druck können auch Leitungen von gewöhnlichem Druck angeschlossen werden; die Regler sind ähnlich wie die früher erwähnten gebaut; meist werden entsprechend belastete Membranen mit Doppelventilen verwendet und etwa mit Hochdruck entweichende Gase unschädlich abgeleitet.

1. d) Druckregler für Luft und andere Gase von Hochdruck. Sie sind in der letzten Zeit besonders wichtig für komprimierte Gase geworden. Leucht-

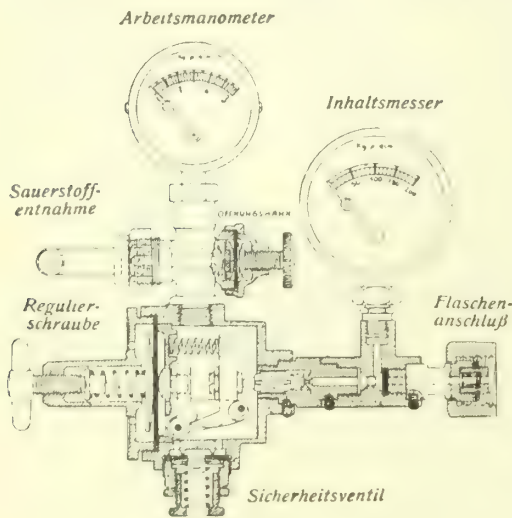


Abb. 32. S-Automat der SAUERSTOFFFABRIK BERLIN.

gas, Blaugas, Fettgas, Acetylen dissous etc. werden zur Beleuchtung von Bojen, Signal-laternen, Waggons, Schiffen etc. vielfach erst verwendet, seitdem es gelungen ist, vollkommen zuverlässige Druckregler, die selbst den ungünstigsten Witterungs- und Verkehrsverhältnissen gegenüber standhalten, herzustellen. Hierfür werden gewöhnlich Membranen mit genügend großer Durchbiegung verwendet, die, im reduzierten Druckraum stehend, durch Hebelwerke auf das Hochdruckventil einwirken, das zum Teil unter Federbelastung steht. In dieser Weise sind die Druckregler von PINTSCH für Waggons und Bojen gebaut, speziell für Hängeglühlicht.

Für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Luft etc., die bis auf 200 *Atm.* zusammen-

gepreßt und aus den Behältern direkt entnommen werden, ist die jederzeitige Einstellung auf bestimmten Ausströmungsdruck erforderlich, sowie noch besonders für Sauerstoff die Sicherheit gegen das Ausbrennen.

Weit verbreitet ist der S-Automat „Triumph“ der SAUERSTOFFFABRIK BERLIN, der in Abb. 32 dargestellt ist. Das Gas wird durch eine Hartgummiplatte verschlossen gehalten, welche durch geeignete Hebelübersetzung mit einer Membran verbunden ist, die mittels Feder und Stellschraube belastet werden kann. Der Ventilaustritt ist so massig gehalten, daß beim Ausströmen keine schädliche Erwärmung eintreten kann. Ein besonderes Sicherheitsventil sorgt für Abführung bei geschlossener Ableitung. Sämtliche Teile sind sehr kompakt gebaut und gestatten daher sogar die Regelung kleiner Gasströme unabhängig vom Anfangsdruck. Bei den hohen in Betracht kommenden Drucken ist besondere Aufmerksamkeit auf das Material der Wandungen und Reglerteile gerichtet, um stete Betriebssicherheit zu erwirken, auch unter den erschwerenden Umständen, daß für Sauerstoff die Apparate vollständig öl- und fettfrei sein müssen. Vor Eintritt in den Druckregler werden die Gase durch Siebe filtriert.

In ähnlicher Weise ist das Reglerventil des DRÄGERWERKS LUBBECK konstruiert, wie Abb. 33 zeigt. Das komprimierte Gas wird nach Passieren des Siebes *J* durch die Hartgummiplatte *L* abgeschlossen, welche durch das Hebelwerk verstellt wird, das mit der Membran *T* in Verbindung steht. Diese wird durch die Feder *U* belastet und mit der Schraube *R* eingestellt. Zum Schutz gegen Ausbrennen (bei Sauerstoff) ist in die Austrittsleitung *K* ein Rohr *W* eingebaut, welches etwa entstehende Erwärmung in den Ringraum *V* überleitet, dessen große Metalloberfläche die Hitze unschädlich macht. Das Sicherheitsventil *S* sorgt für Ableitung etwa entstehenden Überdrucks. Sämtliche

Einzelteile sind daraufhin durchgebildet, daß selbst bei längerem Gasverbrauch die Druckregelung konstant bleibt. Die Druckregler für komprimierte Gase sind für die autogene Metallbearbeitung und für Rettungszwecke – um nur einige Verwendungen herauszugreifen – von höchster Wichtigkeit.

II. a) Druckregler für Dampf von Niederdruck. Sie verwandeln Dampf von bis zu 12 *Atm.* Druck in Niederdruck von 1–0 *Atm.* Hierfür sind alle mit Reibung verknüpften Regler-
teile nicht zu gebrauchen. KAEFERLE, Berlin (*D. R. P.* 181734), verwendet daher eine Quecksilbersäule, die entsprechend dem gewünschten Niederdruck in ihrer Höhe verstellt wird.

Abb. 34 stellt 2 zueinander senkrechte Schnitte dar. Der rechte Schnitt läßt die Quecksilbermanometerausführung genau erkennen. Das Manometer besteht aus den beiden Zylindern *Q* und *Q*₁, die durch die Leitung *R*, *R*₁ miteinander verbunden sind. Zylinder *Q*₁ ist in seiner Höhenstellung veränderlich, indem das Rohr *R*₁ in der Stopfbüchschraube *M* festgeklemmt werden kann und somit in das Rohr *S* mehr oder weniger tief eintaucht. *U* ist ein Schutzrohr für das Rohr *S* und *q* die Ablassschraube für das Quecksilber. Zur Vermeidung von Quecksilberverlusten dienen die Rückschlagventile *X* und *X*₁, das erstere, um zu plötzlicher Drucksteigerung zu begegnen, das letztere, um bei Vakuumbildung den Lufteintritt fernzuhalten. Im Zylinder *Q* befindet sich der Schwimmer *P*, der mit der Stange *Z*, Gelenkknopf *k* und dem Hebel *h* das Doppelventil *d* betätigt und somit den Dampfeintritt *H* regelt. Die Schwankungen des Niederdrucks in *N* wirken auf die Quecksilbersäule in *Q* ein und ergeben daher eine äußerst feine Regelung. Die Einstellung auf den gewünschten Niederdruck erfolgt allein durch Heben oder Senken des Zylinders *Q*₁. Deckel *F* soll das Verdunsten des Quecksilbers verhindern, während der Zylinder *Q*, besonders bei überhitztem Dampf, so tief gelegt werden muß, daß sich über ihm eine hohe Schicht Wasser bildet. Bei sehr kleinen Dampfmen gen und bei sehr hohem Druck werden anstatt des Doppelventils Nadelventile verwendet, die besser abdichten.

Die METALLWERKE NEHEIM sehen von Quecksilber ab und bringen oberhalb des eigentlichen Reglers – eines hohlen Schwimmers mit Doppelventil für den Dampfeintritt – einen Wasserbehälter an, der das durch den Niederdruckdampf verdrängte Wasser aufnimmt. Auch hier läßt sich durch Verstellung des Gegendruckgefäßes der Niederdruck beliebig einstellen.

Den eher unbequemen Aufbau des Gegendruckgefäßes sucht das NIEDERRHEINISCHE EISENWERK DÜREN durch einen ebenfalls im Niederdruckraum beeinflussbaren Dehnungskörper zu umgehen, der das Dampfübertrittsdoppelventil regelt. Der Niederdruck kann während des Betriebs durch Ver-

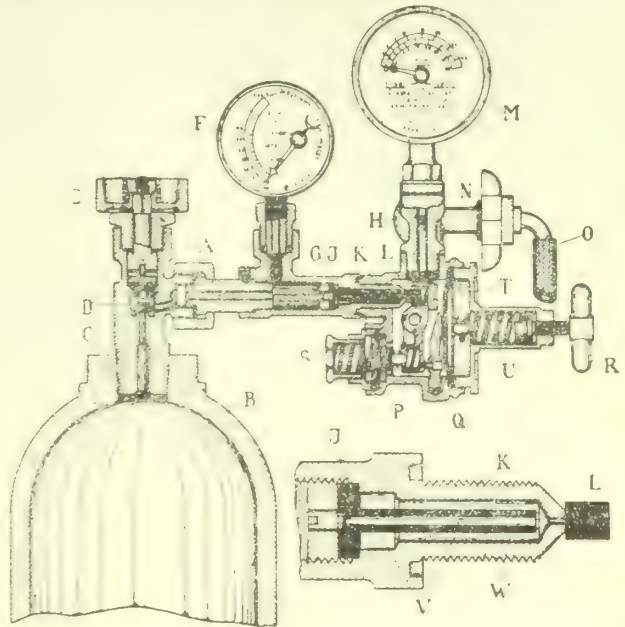


Abb. 33. Reglerventil des DRÄGERWERKS LÜBECK.

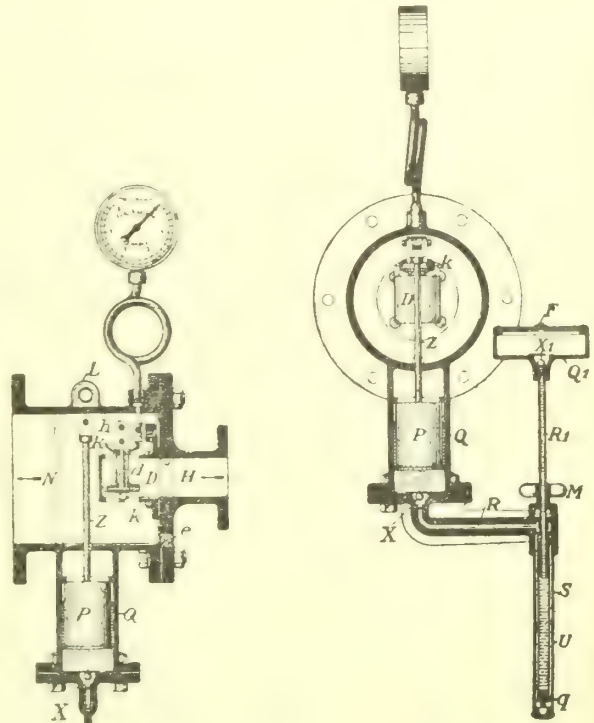


Abb. 34. KAEFERLEScher Druckregler.

schiebung des Belastungsgewichts verstellt und z. B. je nach der Ausführung bis auf 0,02 *Atm.* herab eingestellt werden. Die Genauigkeit hängt in erster Reihe von der Elastizität des Dehnungskörpers ab, mag im übrigen der Hochdruck oder die Dampfentnahme in den weitesten Grenzen schwanken

Die beschriebenen Ausführungen bedürfen eines Sicherheitsventils im Niederdruckraum, damit bei zu geringer oder ganz aufgehobener Dampfentnahme durch die Undichtigkeiten des Ventils kein Überdruck entsteht. ROYLE hat daher das Sicherheitsventil in engen Zusammenhang mit dem Druckregler gebracht, indem er ständig eine geringe Dampfmenge aus dem Niederdruckraum abführt und hierdurch die Regelung beeinflusst.

Nach ROYLES System benutzt REISERT, Köln-Braunsfeld, eine Tauchglocke *M* (Abb. 35) als Reglerorgan, welche eine kleine Öffnung *L* für den Dampfdurchtritt vom Niederdruckraum zum belasteten Sicherheitsventil *D* aufweist. Der Eintritt des Dampfes erfolgt bei *A*, geht durch die Durch-

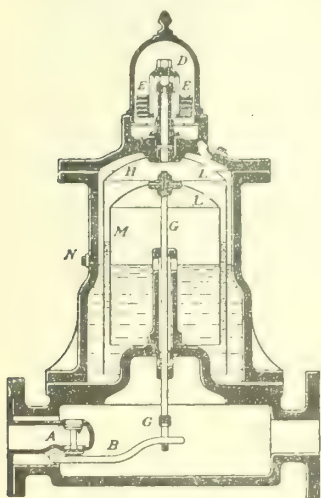


Abb. 35. Druckregler, System ROYLE.

bohrungen und den Spielraum für die Spindel *G* in das Innere der Haube *M*, von da durch das Loch *L* in die Haube *H* und dann durch die in den Raum *D* führende hohle Spindel nach Öffnung des Sicherheitsventils in den Raum *D*. Die Stellung der Tauchglocke *M* hängt nun von der Ausblasmenge des Sicherheitsventils *D* ab. Je mehr Dampf daselbst entweicht, umso mehr staut sich der durch *L* entweichende Dampf unterhalb der Glocke *M* und umso höher wird das hiermit verbundene Doppelventil *A* mittels der Stange *G* und des Hebels *B* gehoben. Hiermit verschließt es sich aber, der Dampfaustritt aus *D* hört auf, die Glocke *M* sinkt, und somit stellt sich eine Regelung ein, bei der die Glocke und somit das Ventil *A* eine bestimmte Stellung einnimmt. Die Druckeinstellung erfolgt durch die Gewichte *E*. Die Regelung ist äußerst empfindlich, da schon sehr geringe Druckunterschiede die Stellung der Glocke *M* beeinflussen. Der Mantel *H* dient zur weiteren Erhöhung der Empfindlichkeit, da er als Dampfmantel die Glocke *M* schützt. Bei einer andern, mehr für höhere Drücke in Frage kommenden Ausführung wird die Tauchglocke *M* durch eine sich lose in einem Zylinder bewegende Scheibe ersetzt, der Aufbau wird hierdurch kompakter, aber die Empfindlichkeit geringer, was bei höheren Drücken nicht so sehr ins Gewicht fällt.

Es mag hier noch auf eine Konstruktion von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP hingewiesen werden, die später besprochen wird.

II. b) Druckregler für Dampf von mittlerem und höherem Druck. Sie benutzen als Reglermittel

1. Kolben, 2. Membranen, 3. Kombinationen beider. Kolben und Membranen werden gewöhnlich durch den Niederdruck nach außen gedrückt, bis sie mit dem äußeren Gegendruck, der Gewicht, Feder oder sonstige Belastung sein kann, in einen Gleichgewichtszustand kommen. Der Kolben muß sehr gut eingeschliffen sein; meist wird er gelidert, doch muß seine Dichtungshülse den gleichen Temperaturverhältnissen ausgesetzt sein, um Reibungen zu verhüten; man läßt sie daher vielfach in den Dampfraum hineinragen, damit sie von der Rückseite umspült wird. In vielen Fällen verzichtet man übrigens auf dichten Abschluß des Kolbens, wie später besprochen wird, und benutzt gerade die Undichtigkeit zur Dämpfung bzw. Unterstützung der Druckregelung.

Eine einfache Ausführung von SCHÄFFER & BUDENBERG, Magdeburg, ist in Abb. 36 dargestellt. Der Dampf tritt von rechts durch das Doppelventil in die Niederdruckleitung, welche mit dem geliderten gewichtsbelasteten Kolben verbunden ist. Jede Druckveränderung des Niederdruckraums wirkt auf den Kolben und somit auch auf das Doppelventil ein, das mit ihm gekuppelt ist. In der Abbildung ist das Ventil vollkommen geöffnet. Steigt der Druck im Niederdruckraum, so wird es mehr geschlossen. Ein Röhrchen oben rechts führt den oberhalb des Kolbens sich verdichtenden Dampf ab. Abb. 37 zeigt das gleiche Ventil mit Federbelastung des Steuerkolbens; die Feder kann durch eine Schraube verstellt werden. Bei dem ersten Ventil kann eine Luftbremse am verlängerten Hebelarm angebracht werden, falls mit plötzlichen Druckänderungen zu rechnen ist. Die Abbildungen zeigen die Anordnung des Kolbenmantels im Dampfraum. Das Ventil, das in ähnlicher Ausführung auch von C. W. JULIUS BLANCHE & CO. angefertigt wird, ermöglicht Reduktion von z. B. 12 auf 8 oder 4 auf 2,5–1 *Atm.*

Der Steuerkolben kann auch in den Hochdruckraum verlegt werden, falls an dieselbe Fläche wie der Abschlußkegel des Durchtrittsventils erhält. In diesem Fall wirkt nämlich der Hochdruck auf beide Flächen im entgegengesetzten Sinn

und entlastet daher das Durchtrittsventil. Druckregler dieser Art haben den Vorteil, daß sie bei Nichtentnahme von Dampf durch eine besondere Spindel vollkommen abgeschlossen werden können und beim Hochschrauben sofort wieder normal wirken.

Die Konstruktion von BOPP & REUTHER, Mannheim-Waldhof (Abb. 38), zeigt dies näher an. Der von rechts eintretende Dampf trifft auf das einsitzige Ventil, das geschlossen ist. Unterhalb desselben

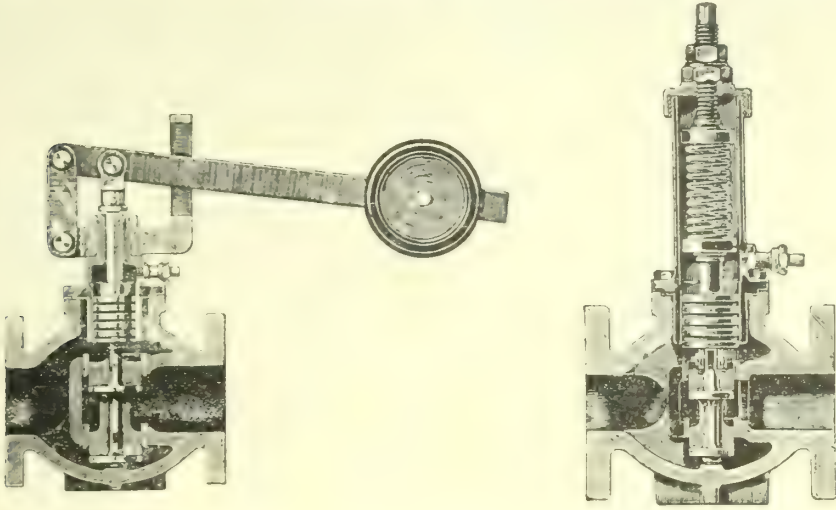


Abb. 36 und 37. Druckregler von SCHÄFFER & BUDENBERG, Magdeburg.

ist ein abgefederter Kolben angeordnet, der in einem dampf- bzw. wasserumspülten Mantel sich bewegt. Der von dem Dampfweg etwas abgesonderte Teil ist ständig mit Kondenswasser angefüllt, welches durch ein Röhrchen abgeführt wird. Wird das Ventil durch Hochschrauben der Spindel in Tätigkeit gesetzt, so wirkt die einstellbare Spiralfeder auf den Kolben ein und hebt ihn so weit, bis sich der Kolben im Gleichgewichtszustand mit dem Dampfdruck des Niederdruckraums befindet. Denn dieser wirkt auf die Oberseite des Ventilkügels und somit auch auf den damit verbundenen Steuerkolben ein, während der Hochdruck ohne Wirkung auf die Ventilverstellung bleibt, da er auf Ventilkegel und Kolben im entgegengesetzten Sinn wirkt. Die Regelung ist also allein abhängig vom Niederdruck und kann durch die Spiralfeder eingestellt werden. Je mehr die Feder gespannt wird, umso höherer Druck stellt sich im Niederdruckraum her, und umgekehrt.

Das Druckreduzierventil, das mit Gewichtsbelastung auch von C. W. JULIUS BLANCKE & CO. angefertigt wird, hat die gleiche Leistungsfähigkeit, wie oben angegeben.

Auf ähnlichem Prinzip beruhen die Reduzierventile von ROYLE, welche REISERT und BOPP & REUTHER anfertigen. Jedoch ist hier der Gegenkolben sowie die Federbelastung nach außen verlegt und die Festklemmung des Kolbens an der Kolbenwandung durch besondere Isolierung verhindert. Die äußerliche, leicht bestimmbare Federspannung drückt gleichzeitig auf das Sicherheitsventil, das bei Drucküberschreitung abbläst.

Einen vollständig dichten Abschluß des Ventils erzielen C. F. SCHEER & CIE., Feuerbach-Stuttgart, durch einen Doppelkolben nach Abb. 39, wovon der eine K zum Verschuß bei J , der andere K_1 infolge seiner Federbelastung U als Steuerkolben dient. Ein kleiner Kanal e überträgt den Niederdruck auf die obere Seite a des Kolbenventils K . Da K und K_1 gleiche Querschnitte haben, hat der Hochdruck keinen

Einfluß auf die Stellung des Ventils K , wohl aber der durch e auf a übermittelte Niederdruck sowie die ihm entgegenarbeitende Feder U . Bei zu niedrigem Druck im Niederdruckraum wird daher das Ventil K geöffnet, bei zu hohem geschlossen. Der Kanal e bildet, da er den Niederdruck nur allmählich überträgt, eine vorzügliche Dämpfung bei der Regelung. Das Ventil ist auch für Wasser und Luft zu verwenden.

Besonders guten Regelungseffekt hat man auf indirektem Weg mit Hilfssteuerung des Ventils erreicht, z. B. mit dem von GEBR. KORTING, Hannover, angefertigten BREETSCH-Ventil (D. R. P. 202464).



Abb. 38.
Druckregler von
BOPP &
REUTHER.

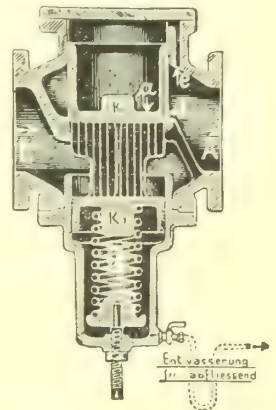


Abb. 39.
Druckreduzierventil von
SCHEER & CIE.

Es enthält gemäß Abb. 40 innerhalb des Durchtrittsventils *h*, das in der Büchse *b* geführt wird, ein Hilfs-ventil *c*, welches vom Steuerkolben *f* zwangsläufig verstellt wird und auf der Innenfläche des Durchtrittsventils *h* abdichtet. Das Hilfsventil *c* ist mit zentralem Gang *l* und seitlichen Austritten in den Niederdruckraum *i* versehen; der Gang *l* kann durch eine Spindel *d* von der Kammer *k* abgeschlossen werden. Das Durchtrittsventil gleitet lose auf der Spindel des Hilfsventils *c* und wird in der gezeichneten Stellung durch das Hilfsventil *c* gegen seinen Sitz gepreßt. Wird nun die Spindel *d* nach unten gedreht, so strömt der durch die nicht völlig dichten Führungen des Durchtrittsventils *h* in der Büchse *b* und des Hilfsventils *c* in seiner Hülse hindurchgedrungene Hochdruckdampf durch den Kanal *l* in den Niederdruckraum *i* ab; hierdurch wird das Hilfsventil *c* vollständig vom Niederdruck umgeben und daher durch die Feder *g* des Steuerkolbens *f* herabgestoßen, gibt seine Dichtfläche

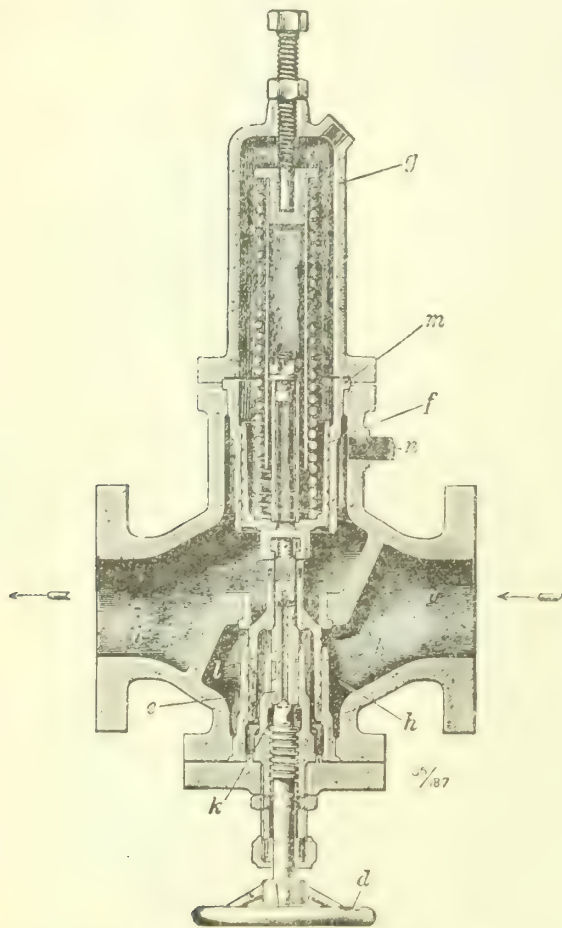


Abb. 40. BREETSCH-Ventil von GEBR. KÖRTINO, Hannover.

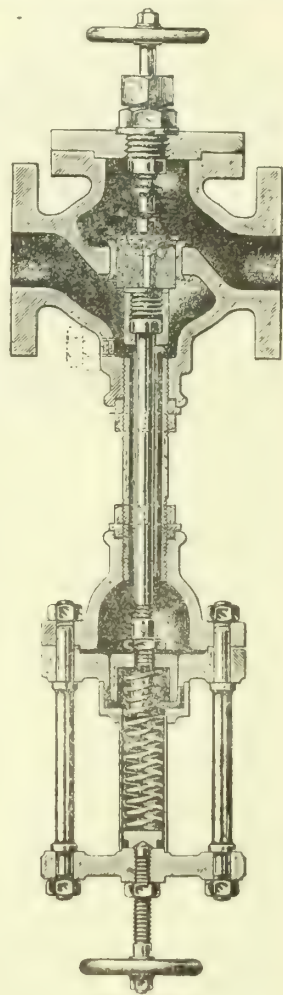


Abb. 41. Druckregler von SCHÄFFER & BUDENBERG.

im Durchtrittsventil *h* frei und läßt auch den auf dessen Innenseite noch verbliebenen Hochdruckdampf zum Niederdruckraum *i* abströmen. Hierdurch wird das Durchtrittsventil *h* völlig entlastet und fällt, seiner Schwere folgend, nach unten. Dadurch wird der Durchgang von *a* nach *i* frei. In dem Maße, wie der Druck in *i* steigt, wird der Steuerkolben *f* nach oben gepreßt und nimmt das mit ihm zwangsläufig verbundene Hilfsventil *c* und dieses wieder das Durchtrittsventil *h* mit, bis Druckausgleich zwischen dem entlasteten Durchtrittsventil und dem Steuerkolben eintritt. Das Ventil „hämmer“ nicht infolge seiner Bauart und vermindert mit Sicherheit den Hochdruck bis auf $\frac{1}{15}$ *Atm.*, gleichgültig, wie die Spannung des Dampfes sich ändert und wie sich die Dampfnahme stellt. Weitere Hilfsregelungen werden bei den Membranreglern besprochen.

Die Membranregler benutzen meist widerstandsfähige Gummipplatten, die zum Schutz gegen die Dampfwärme mit Wasser überschichtet werden. Die Durchbiegung wird durch eine Außenplatte verhütet. DREYER, ROSENKRANZ & DROOP, Hannover, haben eine Kissenmembran eingeführt, d. h. eine kreisrunde Scheibe mit

ringförmigem, unter geringer Spannung mit Glycerin gefülltem Hohlraum, die jahrelang haltbar ist. Man verwendet auch Metallmembranen, die gegenüber höheren Temperaturen widerstandsfähig sind, z. B. Nickellegierungen. Die Belastung erfolgt durch Gewichte oder Federn.

SCHÄFFER & BUDENBERG kombinieren die Membran mit Doppel- und Einfachventilen. Eine solche Ausführung ist in Abb. 41 dargestellt. Der Dampf tritt von links nach rechts über. Das Reglerventil ist durch eine Stange mit einer gleich großen Gegenplatte verbunden, die sich gegen eine abgedeferte Membran legt. Hierdurch wird das Ventil gegenüber dem Hochdruckdampf entlastet, während der Niederdruck auf die obere Ventilseite einwirkt und durch die Membran bzw. deren Federspannung Gegendruck erhält. Das Ventil öffnet sich also entsprechend dem Druck der Austrittsseite. Die Membran wird mit Wasser überschichtet. Anstatt der Feder kann auch ein nach oben drückendes Gewicht genommen werden.

Das Reduzierventil von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP ist gemäß Abb. 42 folgendermaßen konstruiert. Das Doppelventil VV_1 ist mittels Stange mit der Kissenmembran K verbunden, die in der Erweiterung W zwischen den Flanschen ruht und durch eine durch Feder F getragene Platte abgefangen wird. Die Stange wird bei N geführt, durch die Führung tritt aber Kondenswasser nach unten zum Schutz der Membran K , die sich im Niederdruckraum befindet und somit entsprechend ihrer Durchbiegung den Dampfdurchtritt direkt regelt. Während die normale Ausführung für Hochdruck bis zu 20 $Atm.$ und Niederdruck von 0,1–10 $Atm.$ bestimmt ist, ist für niedere Drucke die besondere Form der Abb. 42 hergestellt worden, die bis 0,05 $Atm.$ zu reduzieren gestattet. Dies wird durch eine Kissenmembran von sehr großer Fläche bewerkstelligt. Die Gestängeführung N wird bei Bedienung von Dampffässern auf ihrer unteren Seite durch eine besondere Leitung mit deren Dampfraum verbunden, damit erst dann der Niederdruck des Dampffasses auf den Regler einwirken kann, wenn sich dieser mit dem Dampfeintritt ausgleichen hat. Man beschleunigt so den Dampfzutritt, ohne die Regelung, die für Dampffässer der Temperaturkonstanz wegen besonders wichtig ist, zu gefährden.

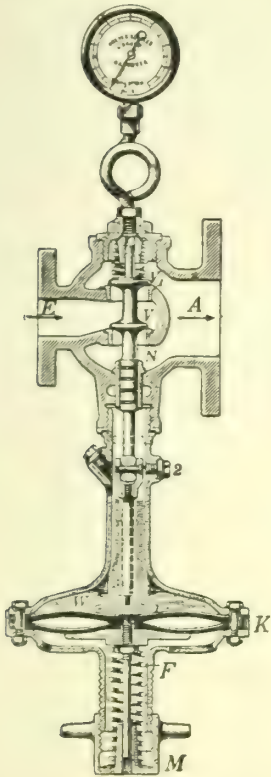


Abb. 42.

Reduzierventil von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP.

Häufig werden Kombinationen von Kolben- und Membranreglern angewendet, die sich durch besondere Empfindlichkeit auszeichnen.

Das Reduzierventil, System KUHLMANN, hergestellt von C. W.

JULIUS BLANCHE & CO., mag dies an Hand der Abb. 43 verdeutlichen. K ist ein nicht völlig dicht abschließender Kolben, der mit dem Ventil V auf der Hochdruckseite verbunden ist. Da er einen größeren Querschnitt als V hat, so drückt ihn der Hochdruck nach unten und schließt das Ventil V ab, falls der Raum r unterhalb des Kolbens mit dem Verbindungskanal c zum Niederdruckraum A in Verbindung steht. Wird jedoch der Stift k bis zum Abschluß des Raumes r vom Kanal c angehoben, so pflanzt sich der Hochdruck von E durch die Undichtigkeiten der Führung des Kolbens K bis in den Raum r fort und entlastet den Kolben. Infolgedessen drückt der Hochdruck das Ventil V von seinem Sitz und tritt in den Niederdruckraum A über. Hierdurch entsteht in A Druckerhöhung, die durch den Kanal c auf die Platte p einwirkt und den mit ihr verbundenen Stift k von der Durchgangsöffnung nach r abhebt. Der Raum r erhält so Niederdruck und der Kolben K eine teilweise Belastung, die eine Senkung und somit teilweise Schließung des Ventils V herbeiführt. Wie leicht ersichtlich, genügt schon eine minimale Durchbiegung der Platte p zur Bewegung des Stiftes k und somit zur Regelung des Dampfübertritts. Die Platte p wird durch eine Feder oder ein Gewicht auf den am Manometer ablesbaren verminderten Druck eingestellt. Der Anfangsdruck kann bis zu 12 $Atm.$, der Enddruck bis auf $\frac{1}{10}$ $Atm.$ sich erstrecken, doch muß die Differenz zwischen beiden über 2 $Atm.$ betragen.

In ähnlicher Weise wenden S. F. SCHEER & CIE. eine Kombination von Kolben mit Membran an; jedoch verlegen sie den Kolben in den Niederdruckraum und kuppeln ihn mit einem federbelasteten Doppelventil. Der Kolben K (Abb. 44) schließt nicht völlig dicht und ist auf der Unterseite mit dem Hochdruckraum durch einen Kanal m verbunden, der durch ein Ventilchen i , das von der Membran M

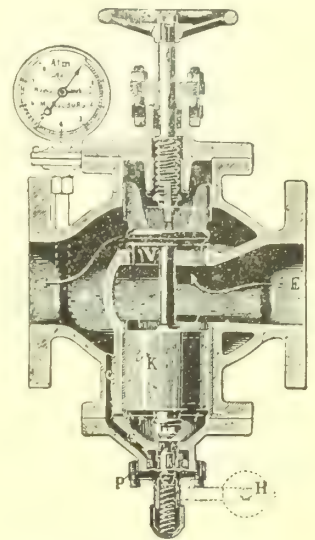


Abb. 43. Reduzierventil, System KUHLMANN.

aus geregelt wird, unterbrochen werden kann. Die Membran *M* selbst steht durch den Kanal *c* mit dem Niederdruckraum in Verbindung. Der Hochdruckdampf tritt durch den Kanal *m* und das Ventilchen *i* unter den Kolben *K* ein, hebt ihn zur vollen Höhe und damit auch das Doppelventil *V*, so daß der Dampf auf die Niederdruckseite übertritt. In dem Maße, wie die Niederdruckseite Dampf erhält, steigt ihr Druck, die Membran *M* wird durch den Kanal *c* ebenfalls beeinflußt, biegt sich nach außen und schließt das Ventilchen *i*. Damit fällt die fernere Zufuhr von Hochdruckdampf zum Raum unterhalb des Kolbens *K* fort, und der daselbst befindliche Hochdruckdampf entweicht durch die Undichtigkeiten der Kolbenführung in den Niederdruckraum, und der Kolben *K* und mit ihm das Doppelventil *V* sinkt. Hierdurch fällt auch der Druck im Niederdruckraum, die Membran *M* steigt nach oben zurück, das Ventilchen *i* öffnet sich und gibt dem Hochdampf von neuem Zulaß zum Kolben und öffnet das Doppelventil *V*. So bewirken bereits sehr geringe Verbiegungen der Membran *M* die volle Öffnung des Doppelventils und regeln den Niederdruck äußerst präzise infolge der Momentsteuerung.

Die meisten der angeführten Dampfdruckreduzierventile lassen sich auch für Luft und andere Gase benutzen, doch fallen dann alle Vorrichtungen fort, die infolge der hohen Dampftemperatur geboten sind, wie Dampfmäntel für die Steuerkolben und Übersichtung der Membran mit Wasser etc.

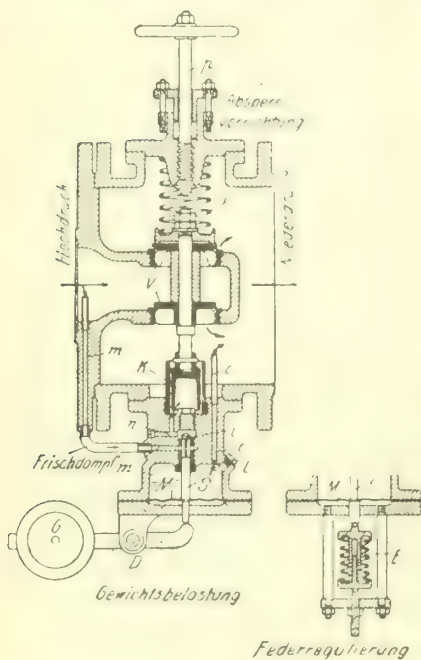


Abb. 44. Reduzierventil von
S. F. SCHEER & CO.

III. a) Druckregler für Flüssigkeiten von gewöhnlichem Druck. Der einfachste Druckregler ist die MARIOTTESche Flasche, welche die Veränderung der Flüssigkeitshöhe durch ein Eintauchrohr ausgleicht. Doch muß sie während der Druckregelung einen dicht verschlossenen Luftraum besitzen und kann daher ohne Unterbrechung der Regelung nicht nachgefüllt werden. Außerdem beeinflussen Veränderungen der Temperatur und des Luftdrucks die Gleichmäßigkeit. Dieser Nachteil fällt bei Behältern fort, die mit Schwimmerventilen gespeist werden, d. h. mit Konusventilen oder Hähnen, die mit Schwimmern in Verbindung stehen und die Zuflußmenge entsprechend dem Sinken der Oberfläche regeln. Noch einfacher sind die Überläufe entweder unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche oder in einem damit kommunizierenden Rohr; doch ist die Überlaufregelung

mit Flüssigkeitsverlust verknüpft und nur bei Flüssigkeiten wie Wasser angebracht, die an und für sich geringen Wert besitzen.

III. b) und c) Druckregler für Flüssigkeiten von mittlerem und höherem Druck. Sie sind ähnlich den für Dampf verwendeten Druckreglern; jedoch können einige derselben ohne weiteres verwendet werden, z. B. der Apparat von C. F. SCHEER & Co. (Abb. 39). DREYER, ROSENKRANZ & DROOP überziehen bei ihrem Kissenmembranregler (Abb. 42) den Doppelkegel des Doppelventils mit Weichgummi und sichern hierdurch einen völlig dichten Abschluß, was sonst sehr schwierig ist.

Speziell für Wasser konstruiert ist der Druckregler von C. W. JULIUS BLANCHE & Co., der hier abgebildet ist (Abb. 45). Er besteht aus einem völlig entlasteten Doppelventil *C, D*, das durch die Stange *E* miteinander gekuppelt und mit der Platte *F* verbunden ist, die mit Ledermanschettendichtung im Zylinder *G* abdichtet. Die gleiche Dichtung besitzt das Ventil *C*, während *D* als Scheibe die Dichtung enthält. Die Platte *F* wird durch die Feder *H* belastet und diese mit der Schraube *J* eingestellt. Die von *A* gegen das Doppelventil *C, D* stoßende Flüssigkeit übt keinerlei Wirkung aus; die Regelung erfolgt allein von dem Raum *B*, also der Austrittsseite aus, welche auf die Scheibe *F* drückt und entsprechend der Spannung der Feder *H* das Doppelventil *C, D* verstellt. Sinkt der Druck in *B* durch Wasserentnahme, so senkt sich die Scheibe *F* und öffnet das Doppelventil.

Der Druckregler hat den Vorteil, daß er umso dichter das Wasser abschließt, je höher der Druck ansteigt. Besondere Sicherheitsmaßregeln sind also nicht notwendig, um zu verhindern, daß der Hochdruck sich auf den Niederdruckraum überträgt; immerhin ist es bei allen Druckreglern geboten, schon weil geringe Unreinigkeiten stören können, ein Sicherheitsventil in die Niederdruckleitung einzuschalten, welches den Drucküberschuß bei Flüssigkeitsstillstand abführt.

Hierzu ist nicht jedes Sicherheitsventil geeignet, sondern nur ein solches, welches sich entsprechend dem Überdruck voll öffnet, d. h. ein sog. Vollhubventil.

Ein Beispiel davon gibt Abb. 46 an, die Ausführung von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP. Der Dampf strömt gegen das Ventil *I* und hebt es auf seinem gesamten Weg *RH* bis zum Vollhub d. h. dem halben Radius, infolge der Höhlungen des Ventils und des Ventilgehäuses. Gleichzeitig wird dichter und stoßfreier Schluß gesichert. Bei Einstellung auf 5 *Atm.* beginnt z. B. das Abblasen sofort bei Erreichung dieses Druckes. Wird dieser absichtlich erhöht, so kann er höchstens auf 5,3 *Atm.* steigen, sinkt dann aber, da das Ventil sich voll öffnet, auf 5 *Atm.* zurück.

Den gleichen Effekt suchen J. W. JULIUS BLANCHE & CO. (*D. R. P.* 133931 und 134198) durch eine das Ventil umgebende Glocke zu erreichen, welche beim Anheben des Ventils mit hochgehoben wird und einen breiteren Durchgang herstellt.

Die Vollhubsicherheitsventile bilden bereits den Übergang zu der Klasse von Druckreglern, die

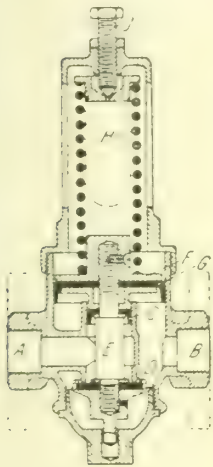


Abb. 45. Druckregler von C. W. J. BLANCHE & CO.

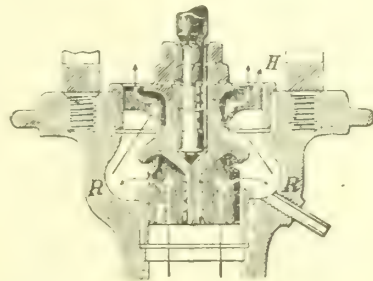


Abb. 46. Vollhubventil von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP.

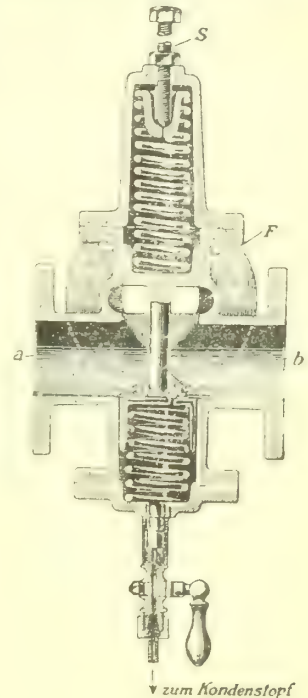


Abb. 47. Abdampfregler.

die Abströmung beim Ansteigen des Druckes bewirken, d. h. die Überleitung von einem Raum, der einen bestimmten Druck nicht überschreiten soll, nach einem Raum, der unter niedrigerem Druck steht. Dies wird z. B. verlangt bei der Verwertung von Abdampf aus Dampfmaschinen für Heizzwecke oder bei Entnahme von Zwischendampf, d. h. von Dampf auf dem Weg von einem Zylinder nach dem folgenden, ohne daß der Dampfmaschinenbetrieb darunter leiden soll, ev. noch unter Zuführung von frischem Dampf, falls der Abdampf nicht ausreichen sollte. Handelt es sich um den einfacheren Fall, daß der Auspuffdampf nur insoweit in das Auspuffrohr gelangen soll, wie er für Heizzwecke nicht benötigt ist, so genügt die Anordnung eines Sicherheitsventils in der Auspuffleitung nicht, welches beim Überschreiten eines bestimmten Druckes sich öffnet; denn es würde stoßweise auspuffen und damit einen schädlichen Rückstoß auf die Dampfmaschine ausüben.

Dagegen eignet sich vorzüglich der Druckregler nach Abb. 47, welcher aus einem Doppelkolben *K* besteht, der in die Leitung von der Dampfmaschine zum Heizkörper *ab* eingeschaltet und mittels der Federn so belastet wird, daß er normalerweise die Öffnung *d* zum Auspuff absperrt. Steigt der Druck in *ab* an, so wird, da der untere Kolben durch die Öffnung *c* auch auf der unteren Seite Druck erhält, der Überdruck auf den oberen Kolben übertragen, der den Zutritt zum Auspuffrohr freigibt, solange der Überdruck anhält. Die Regelung erfolgt stoßfrei, da die kleine Öffnung *c* den

Druck nur allmählich auf die Unterseite übertragen kann. Um nun den Heizkörper unabhängig vom Maschinenabdampf zu machen, also auch dann mit Dampf gleichen Druckes zu speisen, wenn die Maschine stillsteht oder geringere Dampfmengen ausstößt, ist der Druckregler nach Abb. 48 konstruiert worden, der den beschriebenen Doppelkolben *K* mittels eines Hebels mit Frischdampfregelung in Verbindung bringt, die sofort eintritt, wenn der Druck infolge Mangels von Abdampf sinkt. Die Frischdampfzuführung wird durch ein einsitziges, aber entlastetes Ventil geregelt, bestehend aus einem federbelasteten Kolben und Einsitzventil gleichen Querschnitts, wovon die inneren Flächen unter dem Druck des Frischdampfes, die äußeren unter dem des Abdampfes stehen. Sie sind also in jeder Beziehung entlastet und daher von dem Kolben *K* mittels des Hebels leicht zu bedienen. Sollte der Frischdampf zu große Drucksteigerung hervorrufen, so wird er nicht nur durch die Bewegung des Kolbens *K* abgesperrt, sondern auch durch weitere Bewegung in die Auspuffleitung übergeführt. Doch ist dies nur der äußerste Fall. Die Regelung erfolgt ebenfalls stoßfrei infolge der Öffnung *c*, und der Frischdampf saugt infolge seiner Einführungsrichtung eher den Abdampf an, als daß er zu Stauungen führt. Die beschriebenen Abdampfregelungen mit und ohne Frischdampfzuführung werden von J. C. ECKARDT, Stuttgart-Cannstatt, und C. F. SCHEER & CIE. hergestellt.

Die Anwendung der Druckregler ist sehr vielseitig. Sie hängt in erster Reihe mit der Zentralisierung der Anlagen für Leuchtgas, Druckluft, Dampf, Wasser etc.

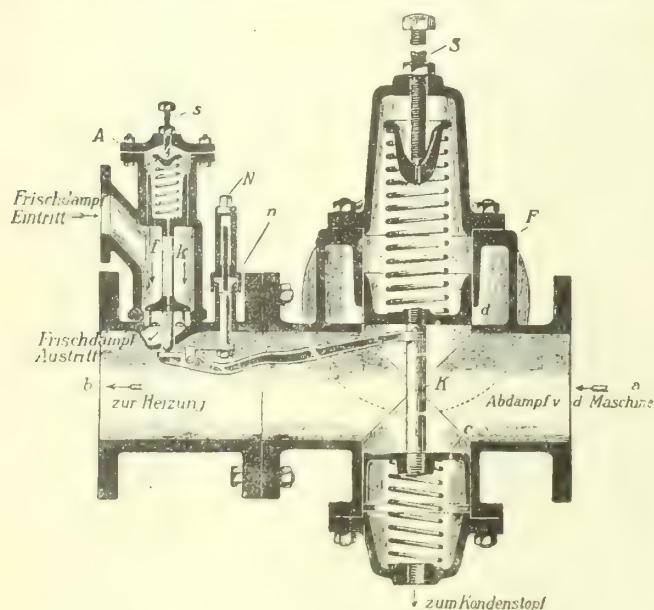


Abb. 48. Abdampfregler.

zusammen, wodurch die Notwendigkeit erwächst, die Erzeugung möglichst entsprechend dem Verbrauch zu gestalten, oder wo dies aus ökonomischen Gründen nicht durchführbar ist, Reglerteile einzufügen, die den Druck konstant halten. Von konstantem Druck hängt nämlich in erster Reihe die Gleichmäßigkeit der Speisung der einzelnen Apparate ab, also bei Gas die Erzeugung der Temperaturen und Helligkeiten, bei Druckluft die rationelle Ausnutzung der Druckfässer, Rührwerke, Oxydationsapparate etc., bei Dampf die Temperatur der Erhitzungsapparate, wie Dampffässer, die

Tourenzahl der Dampfmaschinen, Pumpen etc., bei Wasser die Leistungsfähigkeit der Kühlvorrichtungen etc. Dabei ist es oft notwendig, auch Einzelbezirke bzw. Abteilungen für sich gesondert zu regeln, ja sogar Einzelapparate unabhängig von den anderen zu machen. Die Druckregelung ist umso wichtiger, da sie vielfach zur Kontrolle der Wirkung, nämlich der Temperaturen und sonstigen Leistungen dient. Es ist daher klar, daß die mitunter sehr präzise anzufertigenden Teile gegen Abnutzung genügend widerstandsfähig sein müssen, wenn sie ständig zuverlässig arbeiten sollen. Die Kontrolle der Druckregleranlagen wird durch Manometer besorgt, die zur nachträglichen Festlegung der Druckverhältnisse am besten mit Registrierung versehen sind.

Literatur: JULIUS PINTSCH A.-G., Regleranlagen. Berlin 1914.

H. Rabe.

Druckschwarz für Wolle (BASF), 1896 von BOHN erfunden, ist das durch Reduktion eines Gemisches von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin mit Natriumsulfit und Traubenzucker in alkalischer Lösung erhaltene Produkt, D. R. P. 88236 und 92472 (Friedländer 4, 350 und 352). Blauschwarzes Pulver, in Alkohol unlöslich, in Wasser leicht löslich, dient im Wolldruck.

Ristenpart.

Duatol-Farbstoffe (*Cassella*), 1908, sind Halbwollfarbstoffe, die nach dem Einbadverfahren selbst schwer zu behandelnde Stoffe, wie Plüsch und Sealskin, zu färben vermögen. Sie eignen sich auch wegen der Schonung der Wolle für die Kleiderfärberei. Hierhin gehören: Duatolblau B und BD, Duatolbordeaux B, Duatolbraun B und R, Duatolbrillantblau R, Duatolscharlach G und Duatolschwarz 3B und BT.

Ristenpart.

Dufton-Gardner Licht ist identisch mit der in Bd. II, 282, Abb. 161, gegebenen Tageslicht-Bogenlampe.

Dulcin (*Riedel*), Sucrol, p-Phenetolcarbamid, $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, erhalten durch Erhitzen von Harnstoff mit p-Phenetidin oder salzsaurem Phenetidin (*D. R. P.* 63485, 76596, 77918, 77920). Farblose Krystalle vom *Schmelzpt.* 173–174°, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, 200mal so süß wie Rohrzucker und deshalb s. Z. als Süßstoff empfohlen.

Zernik.

Dulcinol (*RIEDEL*) ist Mannit, der durch Zusatz von wenig Kochsalz im Geschmack verbessert wurde. 1906 als Süßstoff für Diabetiker empfohlen, zumal als Dulcinol-Schokolade.

Zernik.

Dulong-Petitsches Gesetz. DULONG und PETIT fanden 1818 die merkwürdige Regel, daß bei den meisten Elementen das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht ungefähr den Zahlenwert 6,4 besitzt.

Diese Regel hat eine erwünschte Handhabe gegeben, um bei Elementen, deren Atomgewicht noch zweifelhaft war, zwischen verschiedenen Möglichkeiten zu entscheiden, z. B. beim Germanium. Ausnahmen von der Regel bilden eine Anzahl Nichtmetalle, so Kohlenstoff mit der Atomwärme (wie man jenes Produkt kurz nennt) 1,8, Bor 2,7, Silicium 3,8. Überdies gilt das Gesetz von DULONG und PETIT nur für die bei gewöhnlicher Temperatur gemessenen Atomwärmen; denn diese ändern sich stark mit der Temperatur, u. zw. für die verschiedenen Elemente in sehr verschiedenem Grad. Z. B. besitzt Silber bei 800° die Atomwärme 8,2, bei 0° 6,0, bei –190° 2,4 und bei –241° 0,25; für Diamant ist die Atomwärme in der Nähe des absoluten Nullpunktes sogar unmeßbar klein.

K. Arndt.

Düngemittel, künstliche. Die Anwendung der Düngemittel läßt sich bis in die frühesten Zeiten zurückverfolgen. Schon HOMER erwähnt in seiner Odyssee den Stalldünger, und XENOPHON gibt sogar Ratschläge dafür, wie der Stalldünger durch Vermischen mit vegetabilischen Stoffen zu vermehren ist. Wenngleich den Völkern im Altertum auch nicht die Gründe bekannt waren, aus denen die Anwendung der Düngemittel nötig war, so hatten sie doch bereits erkannt, daß einem Boden, um ihm seine Fruchtbarkeit zu erhalten, bestimmte Düngestoffe zugeführt werden müssen. Anzunehmen ist, daß die beim Weidegang gemachte Beobachtung, daß die Ausscheidungen der Tiere auf das Pflanzenwachstum fördernd wirken, hierzu geführt hat und dafür bestimmend gewesen ist, die Exkremente der Haussäugetiere als Düngemittel anzuwenden. Sehr bald ist man dann dazu übergegangen, die in der Nähe der Lagerstätten der Tiere angehäuften Düngestoffe auf das Feld zu bringen und diese, um eine gleichmäßige Wirkung zu erzielen, über die ganze Fläche gleichmäßig zu verteilen. Später haben sich dann bei den einzelnen Völkern die verschiedenen Düngungsmethoden herausgebildet.

Nachdem die Verwendung der tierischen Exkremente für Düngungszwecke Aufnahme gefunden hatte, lag es nahe, auch die menschlichen Auswurfstoffe diesen Zwecken nutzbar zu machen. Schon die Römer haben beispielsweise den Kloakeninhalt des alten Roms zur Düngung der in der Nähe liegenden Gärten benutzt. Ebenso haben die menschlichen Auswurfstoffe auch in China und Japan ausgedehnte Anwendung als Düngemittel gefunden. Die Araber sollen sogar schon vor unserer Zeitrechnung ein Verfahren, das freilich unter den gegebenen Verhältnissen sehr einfach war, besessen haben, die menschlichen Exkremente in eine feste, transportfähige Form überzuführen.

Erst viel später ging man dazu über, durch Unterpflügen der Pflanzensubstanz dem Boden die erforderlichen Nährstoffe zuzuführen. Wie die vorgenannten Düngungsmethoden hat auch diese letzte der sog. „Gründüngung“ im Laufe der Jahre manche Umwandlungen und Verbesserungen erfahren.

Im Gegensatz zu diesen natürlichen stehen die künstlichen Düngemittel.

JUSTUS V. LIEBIG gebührt das Verdienst, als erster die Anregung zur Herstellung künstlicher Düngemittel gegeben zu haben. In seinem im Jahre 1840 erschienenen Werk „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ wies er an der Hand zahlreicher Pflanzenanalysen nach, daß die Pflanzen dem Boden große Mengen Nährstoffe entziehen, die durch den Stalldünger allein diesem nicht in ausreichender Menge zugeführt werden können. Namentlich wies er auch darauf hin, daß es von besonderer Bedeutung sei, dem Boden die betreffenden Pflanzennährstoffe in leicht löslicher Form zuzuführen, was bei den bisher gebräuchlichen Düngemitteln, wie den Guanos und Knochenmehlen, nicht der Fall war. LIEBIG regte daher an, die Wirksamkeit des Knochenmehls durch Behandeln, sog. „Aufschließen“, mit Schwefelsäure zu erhöhen.

Welche Mengen der einzelnen Nährstoffe dem Boden durch die wichtigsten Kulturpflanzen entzogen werden, zeigt die nachstehende Tabelle über die Zusammensetzung einiger Pflanzenaschen.

1000 T. der frischen und lufttrockenen Substanz enthalten nach STUTZER¹:

		Diese setzt sich zusammen aus den Teilen					
	Asche	Phosphor- säure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Schwefel- säure
A. Stroh:							
Winterroggen	40,0	2,8	10,0	1,0	2,9	0,9	1,6
Sommerroggen	41,5	2,0	7,5	0,6	4,0	1,2	1,5
Winterweizen	48,5	2,0	9,0	0,6	2,8	1,1	1,1
Sommerweizen	35,0	2,0	7,5	0,6	2,6	0,9	1,8
Gerste	49,8	1,8	12,0	5,0	3,3	0,9	1,8
Hafer	63,3	1,5	15,0	4,0	3,8	1,2	2,0
B. Samen und Früchte:							
Winterroggen	18,9	8,5	6,0	0,6	0,9	1,2	0,2
Sommerroggen	19,5	9,2	6,0	0,6	0,5	2,0	0,2
Winterweizen	17,8	8,0	5,0	0,6	0,7	1,5	0,2
Sommerweizen	19,0	8,5	6,0	0,5	0,5	2,2	0,2
Gerste (Sommer)	26,9	8,0	7,0	1,0	1,0	1,6	0,4
Hafer	26,5	7,0	5,0	0,5	1,6	1,7	0,5
C. Wurzelgewächse:							
Zuckerrüben	5,8	0,8	2,3	0,7	0,6	0,5	0,2
Kartoffeln	9,5	1,2	6,0	0,2	0,3	0,6	0,6
Kohlrüben	7,5	1,1	3,5	0,4	0,4	0,3	0,7
D. Hülsenfrüchte:							
Erbsen	27,5	10,0	12,5	0,2	0,9	1,3	0,8
Lupinen	37,0	14,2	11,4	0,3	2,8	4,5	3,2
Rotklee	38,3	14,5	13,5	0,4	2,5	4,9	0,9
Weißklee	33,8	11,6	12,3	0,2	2,5	3,9	1,6

Die Anregung LIEBIGS, Knochenmehl mit Schwefelsäure aufzuschließen und die darin enthaltene Phosphorsäure in eine leicht lösliche Form überzuführen, fiel schnell auf fruchtbaren Boden. Leider war es kein Deutscher, der die Anregung LIEBIGS in die Praxis umsetzte, sondern der englische Landwirt FLEMING schloß zuerst Knochenmehl auf und brachte dieses unter dem Namen „German compost“ in den Handel.

¹ MENTZEL und V. LINGERKE, Landwirtschaftlicher Kalender für das Jahr 1915.

Im Jahre 1841 verarbeitete er dann auch bereits Koprolithen von Suffolk. 1842 folgten ihm T. M. PROCTOR und RYLAND, Bristol, und 1843 der Landwirt J. B. LAWES, der nur Koprolithen aufschloß. Der Gründer der eigentlichen Superphosphatindustrie war J. MUSPRATT in Liverpool (1846).

Erst nach 1850 wurde man sich auch in Deutschland der Wichtigkeit der künstlichen Düngung bewußt. Nachdem in diesem Jahre der praktische Landwirt JULIUS KÜHN die Herstellung von Superphosphat aus Knochenmehl und Schwefelsäure im kleinen Maßstab vorgenommen hatte, führten im Jahre 1855 STACKMANN und RETSCHY in Lehrte wohl als erste die fabrikatorische Superphosphatherstellung in Deutschland ein. Im Jahre 1856 schloß ROSE in Schöningen Knochenabfälle auf. In kurzer Zeit wurde nun eine große Anzahl Fabriken eingerichtet, so von GUNTER, SCHRÖDER & CO., Harburg a. E., von BAIST in Bockenheim, die 1857 nach Griesheim verlegt wurde. 1858 gründete LIEBIGS Schüler HEINRICH ALBERT in Biebrich eine Fabrik für Knochenleim und künstliche Düngemittel, die heute noch zu den bedeutendsten Werken gehört. 1857 entstand die Fabrik zu Heufeld in Oberbayern und die von A. SCHIPPAN & CO. in Freiberg i. Sa. Ihnen folgte 1858 POMMERENDORF und 1862 EMIL GÜSEFELD in Hamburg, der zuerst Bakerguano aufschloß.

Zu Anfang wurden in nahezu allen Fabriken fast ausschließlich Knochen, Knochenkohle, Haarabfälle, Horn u. s. w. verarbeitet, später auch englische Koprolithen und Lahnphosphorite. Einen gewaltigen Aufschwung nahm die Kunstdüngerindustrie mit dem Erscheinen der Mineralphosphate in größeren Mengen auf dem europäischen Markt, und damit gleichzeitig wurde auch die Herstellung von Ammoniakmischdüngern in Angriff genommen. Eine ganze Anzahl der heute noch an erster Stelle stehenden Fabriken wurde in wenigen Jahren gebaut. Aus der Gründung der Firma KÄSEMACHER & SCHÄFER in Magdeburg 1863 entstand 1872 die „UNION“, FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE in Stettin, die heute mit ihren Zweigniederlassungen an erster Stelle steht. Auf Anraten von L. UETERSEN wurde durch OHLENDORFF & CO. in Hamburg 1864 die Aufschließung des bereits 1841 zuerst importierten Peruguanos in Angriff genommen. Diese Firma beherrscht noch heute mit ihren Schwesterfabriken in Düsseldorf, Antwerpen und London den Markt mit rohem und aufgeschlossenem Guano. Heute gibt es in Deutschland etwa 90 Fabriken, die im Jahre 1910 über 1350 000 t Superphosphat fabrizierten. 1867 betrug die Gesamtproduktion nur 1000, 1872 7000, aber 1883 schon 400 000 t¹. Die Weltproduktion betrug 1910 weit über 9 600 000 t. Während Deutschland, England, Belgien und Nordamerika in früheren Jahren große Mengen künstlicher Düngemittel exportierten, ist dieser Export von Jahr zu Jahr zurückgegangen. Die Importländer haben selbst die Fabrikation übernommen, nachdem sie immer mehr die Wichtigkeit derselben erkannten. Es sind besonders zu erwähnen Italien, Rußland, Australien und Japan.

Dem rastlosen Fleiß deutscher Forscher ist es gelungen, die Kunstdüngerindustrie und die Verwendung ihrer Produkte auf die heutige Höhe zu bringen, zum Wohl der ganzen Menschheit. Große Ödländereien, deren Bebauung sich früher nicht lohnte, werden mit Hilfe des Kunstdüngers mit bestem Erfolg bearbeitet. Durch die stete Zunahme der Bevölkerung, besonders in Deutschland, wird man gezwungen werden, alle heute noch unbebauten Moore u. s. w. urbar zu machen, und mit Hilfe des Kunstdüngers wird es möglich sein, daraus segenbringendes, fruchtbares Land zu machen. Durch die richtige Anwendung des Kunstdüngers ist es gelungen, die früheren Erträge zu verdoppeln, wie aus nachstehender Tabelle (Z. angew. Ch. 1915, 197) ersichtlich ist.

Deutschlands durchschnittlicher Ernteertrag pro ha in t:

	Anfang des 19. Jahr- hunderts	Im Durchschnitt der Jahre						1911	1912	1913
		1879 bis 1883	1884 bis 1888	1889 bis 1893	1894 bis 1898	1899 bis 1903	1904 bis 1908			
Weizen	1,028	1,26	1,36	1,39	1,54	1,87	1,98	2,08	2,26	2,35
Roggen	0,862	0,93	1,00	1,05	1,19	1,50	1,63	1,78	1,86	1,92
Gerste	0,800	1,29	1,30	1,31	1,43	1,85	1,89	1,99	2,19	2,22
Hafer	0,504	1,09	1,18	1,15	1,31	1,74	1,82	1,78	1,95	2,19
Kartoffeln	—	8,00					—	10,35	15,30	15,86

Durch die Kulturpflanzen werden dem Boden hauptsächlich Stickstoff-, Phosphor- und Kaliumverbindungen entzogen, die ihm durch künstliche Düngung wieder zugeführt werden müssen. Neben dem Naturdünger kommen hierfür hauptsächlich die Kunstdünger (Handelsdünger) in Betracht, und diese werden zweckmäßig eingeteilt in:

¹ H. WICHELHAUS, Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. Braunschweig 1900.

- I. phosphorsäurehaltige Dünger: Superphosphat, Doppelsuperphosphat, Mischdünger, Thomasmehl, Präcipitat, Wolters-Phosphat und ähnliche Produkte;
- II. gemischte Dünger: Knochenmehle, Fischmehle, Guano;
- III. stickstoffhaltige Dünger: Chilesalpeter, Kalksalpeter, Kalkstickstoff, Ammoniumsulfat, organische Stickstoffdünger;
- IV. Kalidünger;
- V. Kalkdünger.

I. Phosphorsäurehaltige Dünger.

Man unterscheidet hier Düngemittel mit wasserlöslicher Phosphorsäure (Superphosphate, Doppelsuperphosphate) und Produkte mit citronensäure- und citratlöslicher Phosphorsäure (Thomasmehl, Präcipitat u. s. w.).

1. Düngemittel mit wasserlöslicher Phosphorsäure.

a) Superphosphat.

In der ganzen Industrie der künstlichen Düngemittel steht die Herstellung der Superphosphate¹ an erster Stelle. Sie bezweckt die Umwandlung des in der Natur vorkommenden unlöslichen Tricalciumphosphats, $Ca_3(PO_4)_2$, in wasserlösliches Monocalciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$. Das Rohmaterial wird 1. zerkleinert (Phosphatmüllerei), hierauf 2. mit Schwefelsäure behandelt (Aufschluß) und das so hergestellte Superphosphat 3. weiter zu fertiger Ware verarbeitet.

Rohmaterialien. Der Apatit (Bd. III, 230) bildet die Muttersubstanz für alle in der Natur vorkommenden phosphorsäurehaltigen Produkte. Er findet sich in den meisten Gesteinen in Form mikroskopisch kleiner, hexagonaler Nadeln. Der Zusammensetzung nach besteht er aus 96% Tricalciumphosphat und führt als Verunreinigungen das Doppelsalz $CaF_2(Cl_2)$ sowie immer etwas Kieselsäure und nicht selten Eisen und Magnesia. Man findet nie Apatit ohne Fluor und umgekehrt nie Flußspat ohne Phosphorsäure. Der in allen Rohphosphaten in mehr oder weniger großen Mengen vorkommende Gehalt an Fluor rührt stets vom ursprünglichen Material Apatit her.

Die hauptsächlich Apatit führenden Gesteine sind besonders die älteren und jüngeren Silicatgesteine, u. zw. findet man ihn darin in bis zu mehreren *kg* schweren, wasserhellen, häufig rotviolett oder grün gefärbten Krystallen. So im Chloritschiefer, Glimmerschiefer, Granit, Feldspat, Diabas, in Porphyren, Gneisen, in basaltischen Gesteinen auf Magnet Eisenstein u. s. w. Die Hauptfundorte sind das nördliche Norwegen und Canada. Hier bildet er mächtige Ablagerungen, die bergmännisch gewonnen und zur Superphosphatabrikation Verwendung fanden. Heute ist man von der Apatitverarbeitung fast ganz abgekommen, da seine Verwendung im Verhältnis zu den in ungeheuren Mengen auf den Markt kommenden anderen Phosphaten einige Schwierigkeiten bereitet.

Alle die mächtigen Phosphatablagerungen, die heute in der Superphosphatindustrie Verwendung finden, verdanken ihr Entstehen dem Apatit. Ein Teil von ihnen ist aus kohlensaurem Kalk durch Infiltration von phosphorsäurehaltigem Wasser, andere, wie das Florida-Phosphat, durch Verwitterung stark phosphatführender Gesteine entstanden, und ein großer Teil verdankt sein Dasein tierischem Ursprung. Die im Boden zirkulierenden humus- und kohlensäurehaltigen Wässer lösen in geringen Mengen die winzigen Apatitkryställchen, die sich überall vorfinden, auf und machen so die Phosphorsäure der Pflanze zugänglich. Von dieser empfängt sie die Tierwelt, und die Ablagerungen großer Massen tierischer Exkremente, angehäuften Tierleichen zu Zeiten großen Tiersterbens, deren organische Substanz im Laufe der Jahrtausende verschwunden ist, sind so die Ursache der Bildung eines Teiles der

¹ Die Bezeichnung (Calcium-, Kalk-) Superphosphat rührt nach SCHUCHT daher, daß das saure phosphorsaure Calcium seiner Löslichkeit wegen über dem Phosphat steht; man sagt im Handel und in der Landwirtschaft kurz Superphosphat, weil der Kalk nebensächliche Bedeutung hat. Die löslich gemachte Phosphorsäure bezeichnet man als „wasserlösliche Phosphorsäure“.

heutigen mächtigen Phosphatlager geworden. Häufig findet man in diesen Lagern noch tierische Überreste, wie Knochen und Zähne. An der Bildung dieser Lager haben den Hauptanteil die Fische, Saurier und Vögel gehabt. Die gewaltigen Phosphatlager Nordafrikas verdanken ihr Dasein dieser Ursache. Die Phosphatablagerungen der Inseln des Indischen Ozeans, Ocean-, Nauru- und Aruba-Phosphate, sind durch Umsetzung des diese Inseln ehemals bildenden Korallenkalks in phosphorsauren Kalk entstanden. Die dem Meerwasser zugeführten Phosphorsäureteilchen werden vom Tier- und Pflanzenreich aufgenommen; Ablagerungen toter Tiere, tierischer Exkremente und von Pflanzen auf den Korallenbänken, direkte Infiltration des Kalkes durch die bei der Verwesung von Tieren und Pflanzen in Lösung gegangene Phosphorsäure haben hier die Bildung der Phosphatlager verursacht.

Diese Phosphatablagerungen bilden das Rohmaterial für die Superphosphatindustrie. Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie aus Tricalciumphosphat, Eisen- und Tonerdeverbindungen (meist als Phosphat), Fluorcalcium, Silicaten und geringen anderen Verunreinigungen in den verschiedensten Verhältnissen. Soweit sie tierischen Ursprungs sind, haben sie ihren Charakter vollkommen geändert; alle organische Substanz ist verschwunden. Charakteristisch hierfür sind die Lager der Inseln des Stillen Ozeans, die sog. Baker-, Howland-, Enderbury- und Malden-Guanos. Die Durchfeuchtung und die tropische Hitze haben bewirkt, daß diese Ablagerungen tierischen Ursprungs im Laufe vieler Jahrtausende jegliche organisch-animalische Substanz verloren haben.

Als wirkliche Guanos haben sich nur solche Anhäufungen von tierischen Exkrementen und Tierleichen erhalten können, die sich in regenlosen oder regenarmen Zonen befanden. Unter günstigen Umständen kann Guano bis zu 15% Stickstoff enthalten, gewöhnlich aber ist der Stickstoffgehalt geringer. Je nachdem, wie der Guano durch Regen ausgewaschen wurde, ergeben sich Übergänge bis zu stickstofffreiem Phosphat, ohne daß sich eine Grenze ziehen ließe, wo die Bezeichnung Guano oder Phosphat am Platz wäre. Im Handel hat sich der Gebrauch herausgebildet, Rohstoffe, die weniger als ein paar Zehntel % Stickstoff enthalten, zu den Phosphaten zu rechnen und die reicheren Guano zu nennen. Da die vorhandenen alten Ablagerungen mehr und mehr abnehmen, werden die natürlichen Guanos im Verhältnis zu anderen Rohstoffen eine immer geringere Rolle in der Düngerindustrie spielen. Um den Verbrauch etwas mit der Erzeugung (durch die Vögel) in Einklang zu bringen, plant die Regierung Perus, des für die Guanoausfuhr wichtigsten Landes, die Ausbeutung der Guanolager selbst in die Hand zu nehmen. Zum Schutz der Guanovögel hat sie daher Gesetze erlassen.

Phosphatlager finden sich in der ganzen Welt in kleinen Ablagerungen bis zu solchen in einer Mächtigkeit von Millionen von t¹. Für die Kunstdüngerindustrie kommen hauptsächlich die nordamerikanischen, die afrikanischen und die der Inseln des Stillen Ozeans in Betracht. Von europäischen Phosphaten haben noch einige wenige eine örtliche Bedeutung, so die russischen Phosphorite in Podolien und Kursk, die belgischen Phosphate von Lüttich und die französischen Somme-phosphate. Sie halten gewöhnlich nur bis zu 50% phosphorsaures Calcium.

Amerika liefert hauptsächlich das seit 1866 bekannte Florida-Phosphat (Hardrock und Pebbles). Seines hohen Gehalts an Phosphorsäure, seiner guten Mahlbarkeit und Trockenheit wegen war es, ehe die Superphosphatindustrie in maschineller Beziehung ihren heutigen Höhepunkt erreicht hatte, das begehrteste Material. Florida-

¹ L. SCHUCHT, Die Fabrikation des Superphosphats.

Hardrock enthält durchschnittlich 76–78% phosphorsaures Calcium, 2–3% Eisenoxyd und Tonerde, 5–6% kohlensaures Calcium, 5–6% Fluor als Fluorcalcium, bis zu 4% Kieselsäure und nur 0,5% Feuchtigkeit. Das Florida-Pebble enthält nur bis zu 72% phosphorsaures Calcium und fast immer über 3% Eisenoxyd und Tonerde. In großen Mengen kommen heute die Land-Pebble-Phosphate, Medulla- und Coronet-Phosphate auf den europäischen Markt. Der Gehalt an phosphorsaurem Calcium schwankt zwischen 74 und 76%¹; Eisenoxyd und Tonerde steigen sehr häufig über 3% und Fluor bis zu 7%. Die in Florida, Tennessee und Carolina befindlichen Phosphatlager dürften bei einer Fortdauer der heutigen Ausnutzung in etwa 50–60 Jahren erschöpft sein.

Von afrikanischen Phosphaten sind die wichtigsten die in Algier, Tunis und die neuerdings in Ägypten gefundenen. Man unterscheidet sie je nach den Fundorten als Algier-, Gafsa-, Tunis-, Bona-, Rhiras-, Senam- u. s. w. Phosphate. Sie zeichnen sich alle durch einen hohen Gehalt von kohlensaurem Kalk (12–20%) aus bei nur 50–67% phosphorsaurem Calcium, 3–7% Fluor, durchschnittlich 1,5% Eisenoxyd und Tonerde und fast immer 3–5% Feuchtigkeit. Charakteristisch für sie sind häufige Einschlüsse von Zähnen, Knochenresten und sonstigen tierischen Überresten. Auch die beim Verarbeiten, schon beim Vermahlen häufig auftretenden penetranten Gase beweisen den tierischen Ursprung. Es handelt sich dabei um kohlenwasserstoffartige Gaseinschlüsse. Ein Teil der Phosphorsäure, zuweilen bis zu 10%, ist in Citronensäure löslich, so daß diese Phosphate auch in feinst vermahlenem Zustand direkte Verwendung als Düngemittel finden. Sie sind von erdiger Beschaffenheit und haben eine schmutzig gelbe bis schwarze Farbe. Ihres oft großen Feuchtigkeitsgehalts wegen lassen sie sich nicht in allen Mühlen gleichmäßig gut vermahlen.

Im Laufe der letzten 15 Jahre sind folgende Phosphate auf den Markt gekommen und haben schnell ihrer Güte wegen großen Absatz gefunden. Das Christmas-Phosphat von Christmas-Island, südlich von Java, dessen Menge auf $2\frac{1}{2}$ Million. t geschätzt wird. Das fast weiße Material ist sehr hart, aber leicht zu vermahlen und gut aufschließbar. Es enthält trocken durchschnittlich 85,5% phosphorsaures Calcium, 1,5% Eisenoxyd und Tonerde und 6% kohlensauren Kalk. Das Ocean-Phosphat, das heute neben den nordamerikanischen und afrikanischen Phosphaten den Markt beherrscht, kommt von Ocean Island, einer Insel der Gilbert-Gruppe im Stillen Ozean. Sein Äußeres gleicht dem Korallenkalk, aus dem es durch Infiltration entstanden ist. Die Farbe ist hell bis dunkelbraun. Es enthält trocken bis zu 87% phosphorsaures Calcium, nur 0,5–0,8% Eisenoxyd und Tonerde, 4–5% kohlensaures Calcium, 1–2,5% Fluor, aber 4–5% Feuchtigkeit, wodurch die sonst gute Mahlfähigkeit beeinträchtigt wird. Seines hohen Gehalts an Phosphorsäure und des niedrigen Gehalts an schädlichen Beimengungen wegen ist es ein äußerst wertvolles Material für die Superphosphatindustrie. Es schließt sich ausgezeichnet auf und wird meistens mit den niedrigen Afrika-Phosphaten vermischt verarbeitet. Dem Ocean-Phosphat sehr nahe steht das Nauru-Phosphat, das von der Insel Nauru, einer der deutschen Marschallinseln, stammt. Sein Abbau begann 1905. Die Farbe ist etwas heller als die des Ocean-Phosphats, die Zusammensetzung, Entstehung und Verarbeitung fast dieselbe. Auf der Insel Angaur, im Westen von den Karolineninseln, wird jetzt ein etwa 80% iges Phosphat gefördert, von dem etwa 2,5 Million. t vorhanden sein sollen. Es ist ein sehr feinkörniges, sehr hartes Material, schwer mahlbar

¹ Die Gehaltzahlen sind auf Trockensubstanz bezogen.

und hat bisher wenig Eingang gefunden. Die Ausbeutung der sich im französischen Besitz befindlichen Inseln Taumoten, Makatea, Matachira und Niau ist in Angriff genommen; es soll sich hier um 30 *Million. t* handeln. Außerdem wurden in den letzten Jahren in den Vereinigten Staaten bedeutende Phosphatlager von mindestens 100 *Million. t* Vorrat gefunden; immer weitere Funde werden gemacht, so daß ein wirklicher Mangel an Rohstoffen für die Superphosphatindustrie wohl nie eintreten wird.

Analytisches. Die Bewertung der Rohphosphate erfolgt hauptsächlich nach ihrem Gehalt an Gesamphosphorsäure, P_2O_5 , umgerechnet auf Tricalciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$. Zu einer vollständigen Phosphatanalyse gehört ferner die Bestimmung von Feuchtigkeit, Eisenoxyd und Tonerde, Kalk, Kohlensäure und ev. auch Fluor. Namentlich die Bestimmung von Feuchtigkeit, Eisenoxyd und Tonerde sind von großer Bedeutung. Sobald erstere einen gewissen Prozentsatz übersteigt, lassen sich die Phosphate nicht mehr oder nur sehr schlecht vernahen und müssen zuerst einen zeitraubenden und recht kostspieligen Trocknungsprozeß durchmachen. Es sind daher für die verschiedenen Phosphate auch Maximalfeuchtigkeitswerte festgelegt. Ebenso wirkt ein hoher Eisenoxyd- und Tonerdegehalt wertmindernd, da bei Verarbeitung eines an Eisen- und Tonerde reichen Phosphats ein starker Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure eintritt. Es ist daher für die einzelnen Phosphate auch eine Grenze nach oben für den Gehalt an Eisen und Tonerde gezogen.

Zur Bestimmung der Gesamphosphorsäure in Rohphosphaten waren früher mehrere Methoden gebräuchlich, von denen namentlich die von DYER in London und MARET, DELATTRE et MARIS in Paris in den Phosphatkontrakten eine große Rolle spielten. Die Differenzen, die sich beim Arbeiten nach diesen Methoden ergaben, waren so erheblich, daß es sich als dringend notwendig erwies, eine einheitliche Methode zur Bestimmung der Gesamphosphorsäure in Rohphosphaten einzuführen. Aus diesem Grund hat der VEREIN DEUTSCHER DÜNGER-FABRIKANTEN¹ in Verbindung mit einer großen Anzahl von an der Phosphatanalyse beteiligten Chemikern des In- und Auslandes in den Jahren 1908/09 eine neue Methode hierfür ausgearbeitet, die auf dem VII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu London im Jahre 1909 als internationale vorgeschlagen wurde. Die Arbeitsweise nach dieser Methode ist in kurzen Zügen folgende:

5 g Phosphat werden im 500 *ccm*-Kolben mit 50 *ccm* Königswasser aufgeschlossen und zwecks Unschädlichmachung der Kieselsäure annähernd zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 *ccm* Salpetersäure von 1,2 *spez. Gew.* und 50 *ccm* Wasser aufgekocht. Nach dem Erkalten wird auf 500 *ccm* aufgefüllt und filtriert. In 50 *ccm* des Filtrats wird die Phosphorsäure zunächst mit Molybdänlösung gefällt (auf je 0,1 g zu erwartendes P_2O_5 rechnet man 100 *ccm* Molybdänlösung), nach genügend langem Stehen der Niederschlag abfiltriert, mit salpetersäurehaltiger Ammonnitratlösung ausgewaschen und in 2%igem Ammoniak wieder gelöst. In der Lösung fällt man darauf die Phosphorsäure mit Magnesialösung und berechnet aus dem gefundenen Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, den Gehalt an Phosphorsäure, P_2O_5 , bzw. an Tricalciumphosphat, $Ca_3P_2O_8$. Die Bestimmung der Feuchtigkeit im ungemahlenen Phosphat (Feuchtigkeitsprobe) erfolgt in der Weise, daß man etwa 50 g Phosphat bei 105–110° 3 Stunden lang trocknet. Dagegen genügt es für die Bestimmung des Wassergehalts in der Qualitätsprobe – alle Zahlen werden bei der Phosphatanalyse auf absolut trockene Substanz berechnet! – 10 g Phosphat 3 Stunden lang bei 100° zu trocknen. Der Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde wird nach der GLASERSchen Methode (*Z. angew. Ch.* 12, 636 [1899]) festgestellt, in Streitigkeitsfällen mit den von R. JONES vorgeschlagenen Verbesserungen. Nachdem in dem salzsauren Auszug der Kalk durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt ist, wird in dem Filtrat nach Verjagen des Alkohols das Eisen und die Tonerde mit Ammoniak gefällt, wobei darauf zu achten ist, daß ein eventueller Überschuß des Fällungsmittels wieder verjagt wird, da sonst in den Niederschlag Magnesia mitgerissen wird. Nachdem der Niederschlag genügend mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, wird das Filter verascht, der Niederschlag gegläht und als $FePO_4 + AlPO_4$ gewogen, das dann auf die entsprechenden Oxyde umgerechnet wird. Im allgemeinen genügt es, beide Oxyde zusammen zu bestimmen. Im andern Fall wird der Gehalt an Eisen nach Reduktion mit Wasserstoff durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Diese Methode gestattet auch gleichzeitig eine Bestimmung des Kalkes und der Magnesia. Die Ermittlung des Kohlensäuregehalts erfolgt durch Austreiben dieser durch Salzsäure in der bekannten Weise. Eine Bestimmung des Fluorgehalts wird sich in Rohphosphaten wohl nur in den seltensten Fällen als notwendig erweisen. Wird sie gefordert, so erfolgt sie nach der Methode FRESSENIUS, OFFERMANN-HAUFFE (FRESSENIUS, Qual. Anal. I, 431 ff.; *Z. angew. Ch.* 20, 615 [1907]; DRAWE, *Z. angew. Ch.* 25, 1371 [1912]), die darauf beruht, daß man die vorhandenen Fluorverbindungen bei Gegenwart von SiO_2 mit konz. Schwefelsäure zersetzt, das gebildete SiF_4 in Wasser leitet und die sich bildende Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , titrimetrisch bestimmt.

Phosphatmüllerei. Die Rohphosphate werden durch Backenbrecher und Walzwerke vorzerkleinert. Während zur weiteren Zerkleinerung früher Walzenmühlen, Koller- oder Mahlgänge Verwendung fanden, benutzt man heute ausschließlich Kugel-, Pendel- oder Ringwalzenmühlen. Zur Scheidung des feinen Mehles vom Gries dienen Wind- oder Siebseparatoren.

¹ Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Berlin, 5. Aufl.

Die Phosphatmüllerei ist lange stiefmütterlich behandelt worden. Die Mühlen wurden anderen Industrien, hauptsächlich der Zementindustrie entliehen, ohne daß man sich über die Zweckmäßigkeit ihrer Verwendung für die Phosphatmüllerei Rechenschaft ablegte. Erst als man beim Aufschluß des Mehles von verschiedenen Mühlen auf Unterschiede stieß, wurde man darauf aufmerksam und begann der Phosphatmüllerei mehr Beachtung zu schenken.

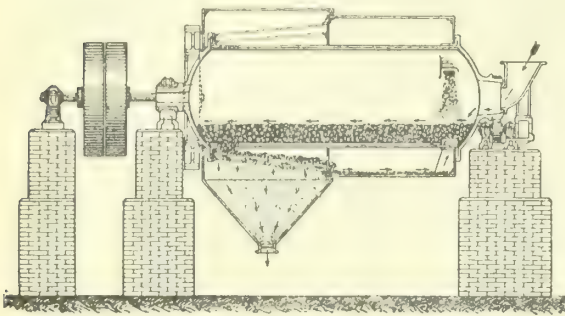


Abb. 49. Kugelrohr- oder Freymutmühle.

Arbeiter leicht angelernt werden konnte, rasch Aufnahme. Bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Rohphosphate zeigte sich hier bald der Übelstand, daß die im Innern der Mühle angebrachten feinen Siebe sich leicht zusetzten, so daß die Leistung dann beträchtlich herabging, ganz abgesehen von den häufigen Reparaturen und dem großen Verschleiß an Sieben.

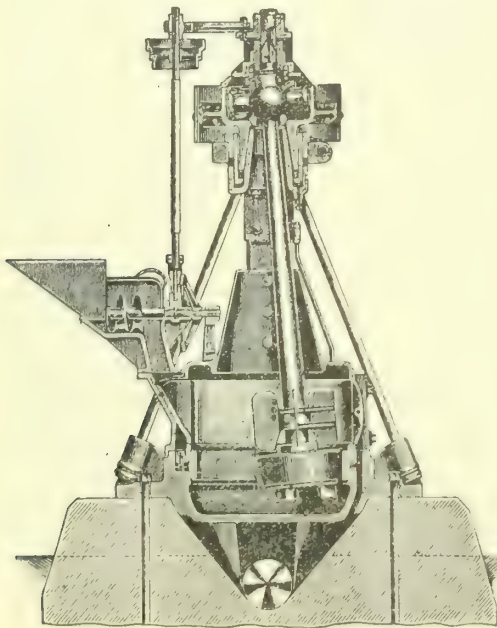


Abb. 50. Griffinmühle.

versehene Walze des Pendels das Material fortwährend aufrührt und zwischen Walze und Ring schleudert. Das feine Mahlgut steigt nach oben und geht durch die wie in einer Zentrifuge angeordneten Siebe. Die oberhalb der Walze angebrachten Ventilatorflügel saugen durch das konische Gehäuse Luft ein und helfen das fertige Produkt mit hinausbefördern. Der Kraftverbrauch beträgt 25 PS, die Tourenzahl der Scheibe 200, des Pendels 350, und die stündliche Leistung erreicht bei Vermahlung von Florida-Phosphat 1500 kg, bei Algier- und Ocean-Phosphat etwa 50% mehr.

Im Laufe der Jahre kam eine Anzahl anderer Pendelmühlen auf den Markt, die aber alle auf dem gleichen, heute allgemein bekannten Grundprinzip beruhen. Den Vorzügen der größeren Leistung im Verhältnis zum Kraftverbrauch und der

Der alte Mahlgang, welcher heute in Deutschland nur noch in ganz einzelnen Fällen für diesen Zweck verwendet wird, hatte den Vorzug, ein sich für den Aufschluß sehr gut eignendes Mehl zu geben, benötigte aber zur Bedienung ein geschultes Personal sowie häufige und kostspielige Reparaturen an Mühle und Sichtanlage, wie auch für Schärfe und Nachhauen der Steine, bei einer verhältnismäßig nur geringen Leistung. Auch von der Bedienung war man sehr abhängig, da man besonders gelernte Handwerker verwenden mußte, was bei den häufig schwierigen Arbeiterverhältnissen sehr ins Gewicht fiel.

Infolge dieser Nachteile fand dann die Kugelmühle (Bd. II, 24), zu deren Bedienung ein etwas geschickter Arbeiter leicht angelernt werden konnte, rasch Aufnahme. Bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Rohphosphate zeigte sich hier bald der Übelstand, daß die im Innern der Mühle angebrachten feinen Siebe sich leicht zusetzten, so daß die Leistung dann beträchtlich herabging, ganz abgesehen von den häufigen Reparaturen und dem großen Verschleiß an Sieben. Erwähnt sei hier ferner noch die Kugelrohrmühle (Freymutmühle; Abb. 49), die aus einer 3 m langen gepanzerten Mahltrommel mit gepanzerten Seitenbogen besteht. Das Mahlgut passiert die ganze Länge der Mühle, wodurch die Zerkleinerung ergiebiger wird. In allen Kugelmühlen wird das Nichtabgesiebte in die Trommel wieder zurückgeführt. Der Kraftverbrauch der Kugelmühle beträgt 30 PS und die stündliche Leistung bei Florida-Phosphat 1500 kg, bei Algier-Phosphat etwa 50% mehr.

Die Pendelmühle, welche durch die Griffinmühle (Abb. 50) zuerst von Amerika hierher kam, fand eine leichte Einführung und gute Aufnahme.

Das zu Nußgröße auf Backenbrechern vorgebrochene Material gelangt durch die Aufgabevorrichtung in den Zerkleinerungsraum, wo die mit Rührflügeln an der unteren Seite

geringen Anzahl Bedienungsmannschaften dieser Maschinen stehen jedoch nicht unwesentliche Nachteile dadurch entgegen, daß das Reparaturenkonto sehr hoch ist, und daß bei diesem Mahlprinzip durch die Zentrifugalkraft des gegen den feststehenden Mahlring angeschleuderten Pendels eine sehr starke Beanspruchung des ganzen Mechanismus hervorgerufen wird, wodurch die Betriebssicherheit dieser Maschine schwer zu leiden hat. Nicht nur wird durch die sich auf die ganze Maschine übertragenden Stöße und Vibrationen ein ganz besonders schweres Fundament nötig, welches bei schlechtem Untergrund häufig Schwierigkeiten bietet, sondern auch das starke Geräusch, das mit der Mahlarbeit verbunden ist, macht den Aufenthalt in einem solchen Mahlraum sehr unangenehm. Trotzdem kann man wohl sagen, daß das Mahlprinzip der Griffin- oder Pendelmühle im allgemeinen eine äußerst geniale Lösung der Hartzerkleinerungsfrage bietet, wodurch es erklärlich ist, daß die Griffinmühle schnell eine ziemlich weite Verbreitung und auch Nachahmung in anderen Mühlenkonstruktionen gefunden hat. Bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Phosphate wird auch die Leistung der Pendelmühlen sehr beeinflusst, und bei einem solchen über 4 % versagt sie teilweise schon. Diejenigen Mühlen des Pendelsystems, welche in der Phosphatmüllerei seit dem Jahre 1905 am meisten und erfolgreichsten zur Aufstellung gekommen sind, sind die der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß a. Rhein, welche unter dem Namen Mörsermühlen mit 2 oder 3 Pendeln gebaut werden, sowie die mit 3 Pendeln versehene Bradley-Mühle, die von den Fabrikanten der Griffinmühle auf den Markt gebracht wird.

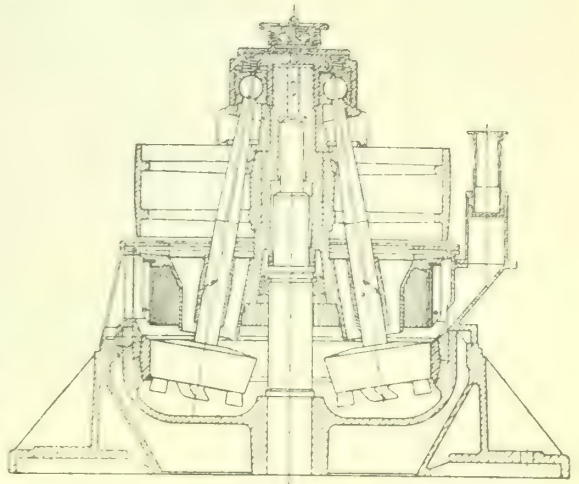


Abb. 51. Mörsermühle der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß.

Die Mörsermühle (Abb. 51) ist hinsichtlich der Aufhängung der Pendel nach einem andern System wie die Griffinmühle gebaut. Es wird hier nicht den Mahlkörpern eine bestimmte Umdrehungszahl erteilt, sondern die Mahlkörper werden durch Zentrifugalkraft im Mahlraum einfach herumgeführt und an den Mahlring gedrängt. Kraftbedarf 35 PS bei einer Leistung von 1750 kg Florida-Phosphat stündlich. Abb. 52 zeigt eine Mörsermühle mit 3 Pendeln ausgehoben.

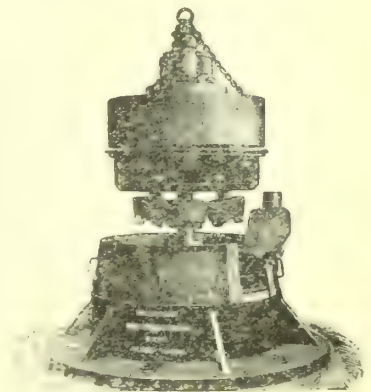


Abb. 52. Mörsermühle mit 3 Pendeln.

Erwähnt sei ferner noch die Bradley-Mühle, die aber nur geringe Verwendung in der Düngerfabrikation findet. Die Vierpendel- oder Clarkmühle ist der vorigen ähnlich. Der Vorzug des Mahlsystems aller Pendelmühlen liegt darin, daß direkt aus der Mühle das fertige Produkt gewonnen wird, also eine besondere Separationsanlage, wie bei den alten Mahlgängen zur Ausscheidung des Feinmehls nicht notwendig ist. Die Aufgabestückgröße muß bei diesen Mühlen zur Erzielung eines guten Resultats allerdings ziemlich gering sein. Die beste Leistung wird wohl bei einer Stückgröße von 5–8 mm erzielt. Die Bradley-Mühle soll allerdings auch noch bis zu 15 mm große Stücke gut verarbeiten. Die Vorkleinerung des Materials

bedingt aber in fast allen Fällen ein doppeltes Vorbrechen, u. zw. mittels Backenbrecher und Walzwerk. Bei der Mörsermühle scheint die Aufgabe einer möglichst kleinen und gleichmäßigen Stückgröße ganz besonders nötig zu sein, da von der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß, stets ein Siebzyylinder derartig vor die Mühlenbeschickung geschaltet wird, daß Brecher und Walzwerk ihr Produkt durch einen gemeinsamen Elevator über diesen Siebzyylinder schicken, wobei der grobe Rückstand, welcher nicht durch das Sieb geht, zur weiteren Vorzerkleinerung zu dem Walzwerk zurückgeführt wird. Während bei dem auf Kugelmühlen gemahlenen Phosphat die Feinheit zwecks guten Aufschlusses 90–85 % durch Sieb Nr. 100 von AMANDUS KAHL, Hamburg, betragen soll, kann man bei dem Pendelmühlenprodukt mit einem Feinmehl von 85–80 % bereits einen ebenso guten Aufschluß erreichen, so daß auch in dieser Beziehung den Pendelmühlen der Vorzug gebührt, da dadurch

natürlich die Leistung im Verhältnis zum Kraftverbrauch größer wird.

Neben diesen Mühlen hat sich im letzten Jahrzehnt die Kentmühle (Abb. 53) in der Phosphatmüllerei eine hervorragende Stellung erworben, obgleich man allerdings bei Verwendung dieser Mühle wieder zu dem Einbau besonderer Separationsanlagen hat zurückgehen müssen. Der Vorteil für die Superphosphatindustrie bei der Rückkehr zu einem Prinzip, mit welchem man schon seit vielen Jahren gebrochen hatte, ist die fraglos größere Überlegenheit der heutigen Separationsanlagen. Diese sind derartig verbessert, daß eine Ausscheidung aus einem gemischten Produkt bis auf wenige Prozent möglich ist.

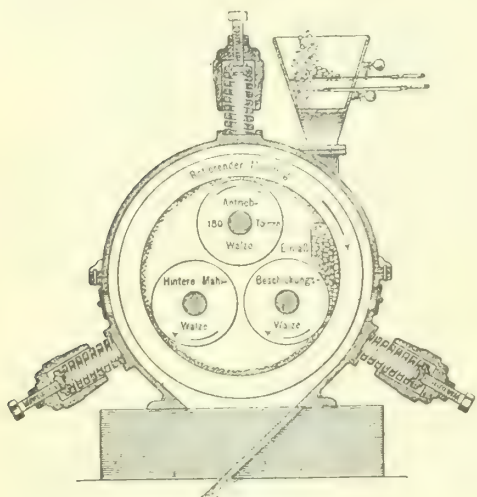


Abb. 53. Kentmühle.

Die Konstruktion der Kentmühle ist aus der angeführten Abb. 53 ersichtlich. Der Mahlapparat besteht aus einem rotierenden Mahlring und 3 Mahlwalzen. Der Hauptunterschied zwischen Kentmühlen und Mühlen ähnlicher Konstruktion beruht darauf, daß hier der Mahlring nicht horizontal, sondern vertikal angebracht ist, daß er außerdem nicht festliegt, wie bei den Pendelmühlen, sondern frei beweglich ist und sich im Verhältnis der Geschwindigkeit der 3 Mahlwalzen und in derselben Richtung wie diese dreht. Die Mahlwalzen sind ähnlich wie bei den Walzenmühlen auf horizontalen, parallelen Wellen montiert und drehen sich um ihre eigene Achse. Der Antrieb befindet sich an der oberen Walze. Alle 3 Walzen ruhen in außerhalb des Gehäuses sich befindenden Lagern, und die beiden unteren in einer Ebene liegenden werden erst durch den Mahlring in Bewegung gesetzt, sobald dieser durch Friktion mit der Antriebswalze anläuft. Die Walzen sind nachgiebig gelagert, um den Stößen der Mahlarbeit nachgeben zu können, indem sie sich entgegen einem Federdruck radial dem Mahlring nach innen bewegen können. Da der Mahlring vertikal steht und frei beweglich ist, so wird auch er von der federnden Unterstützung der Walzen beeinflusst, und seine Lage ist von der jeweiligen Federstellung abhängig. Die Mühle läuft sehr ruhig und fast geräuschlos; es ist infolgedessen ein fest gemauertes oder gar ein Betonfundament nicht nötig; es genügt vielmehr, die Mühle auf Balken aufzuschrauben.

Wie alle anderen Mühlen, verlangt auch die Kentmühle einen Vorbrecher, es genügt aber eine Stückgröße des Aufgabegutes von 25 mm Durchmesser. Der Kraftverbrauch ist im Verhältnis zur hohen Leistung gering; für die Mühle allein beträgt er etwa 25 PS. Von Florida-Hardrock produziert die Mühle in der Stunde etwa 2500–3000 kg, von Pebble-Phosphat 3000–3500 kg, von Ocean- und Nauru-Phosphat 4000 kg und von afrikanischen Phosphaten bis 9000 kg Feinmehl. Solche Leistungen sind natürlich nur zu erreichen, wenn die Separationsanlage völlig auf der Höhe steht und ihre Größe und Anzahl der Siebe so bemessen ist, daß Mengen bis zu 9000 kg abgesiebt werden können. Ein Hauptvorteil, den die Kentmühle

bietet, liegt darin, daß sie in Verbindung mit der davon getrennt aufgestellten Separationsanlage alle Phosphate mit normalem Feuchtigkeitsgehalt gleichmäßig gut verarbeitet.

Für die Vorzerkleinerung kommen Backenbrecher (s. Bd. II, Abb. 12–14, sowie Zerkleinerungsapparate), Walzwerke, sieblose Kugelmühlen und andere Apparate in Betracht. Eine Neuerung auf dem Gebiet der Vorzerkleinerung ist durch die STURTEVANT ENGINEERING CO. mit dem Kegelbrecher (Abb. 54) auf den Markt gebracht worden. Er ist besonders für weiches und mittelhartes Phosphat geeignet. Die brechende Wirkung wird durch einen vertikalen, etwas exzentrisch rotierenden Kegel und den den Kegel umgebenden schweren eisernen Mantel ausgeübt. Der Mantel läßt sich öffnen und wie 2 Türen auseinanderschlagen, wodurch ein Reinigen und Reparieren der Maschine sehr erleichtert wird.

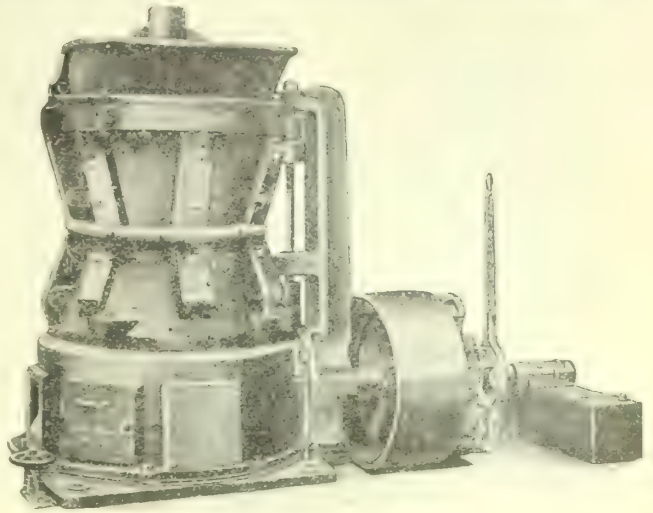


Abb. 54. Kegelbrecher.

Als eine Verbesserung der Kentmühle ist die von der KENT MILL CO. auf den Markt gebrachte Maxecon-Mühle (Abb. 55) anzusehen.

Die Verbesserungen beruhen darauf, daß die Mühle um Drehpunkte bewegliche Lagerbügel besitzt. Zur Sicherung der achsialen Richtung der Lager sind die Lagerbügel aus einem Stück hergestellt. Die Lagerschalen sind leicht auswechselbar; der Antrieb erfolgt nur noch mittels einer Riemenscheibe.

Daß das Prinzip der Kentmühle heute wohl als das beste für die Phosphatmüllerei angesehen wird, geht daraus hervor, daß nach Ablauf des Patents für die alte Kentmühle eine ganze Anzahl Firmen wie die RHEINISCHE MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß (Ringmühle; Abb. 56), FRIED. KRUPP, Magdeburg-Buckau, GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern, G. LUTHER A.-G., Braunschweig, u. a. m. für diesen Zweck Maschinen auf den Markt brachten, die alle auf demselben Grundprinzip beruhen, die aber in Einzelheiten Änderungen und Verbesserungen erfahren haben.

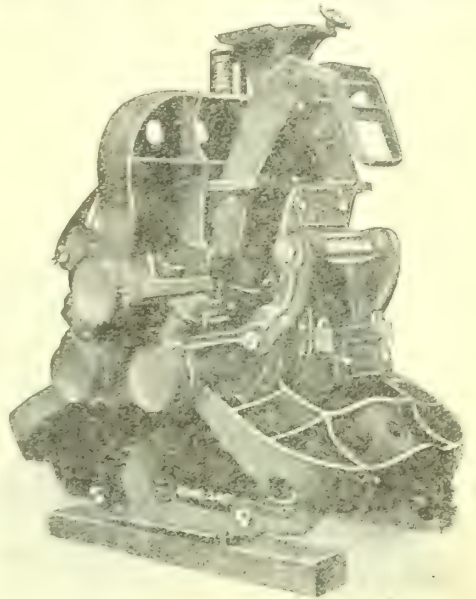


Abb. 55. Maxecon-Mühle.

Eine der Kentmühle sehr ähnliche Konstruktion ist die Ring-Rollen-Mühle der STURTEVANT ENGINEERING CO. (Abb. 57).

Auch hier bewirken 3 Mahlwalzen und ein Mahlring die Arbeit. Während aber bei der Kentmühle der Mahlring lose im Gehäuse liegt und durch eine der 3 Mahlwalzen der Antrieb

bewirkt wird, wird die Sturtevantmühle durch den mit dem Gehäuse fest verbundenen Mahlring angetrieben, und dieser bewirkt den Antrieb der 3 Walzen. Die Vorderwand des Gehäuses ist wie eine Tür seitlich zu öffnen. Die 3 Walzen sind auf dieser Tür so befestigt, daß beim Öffnen die Walzen mit der Tür aus dem Gehäuse herausgehen und so das ganze Innere freigelegt wird. Kraftverbrauch und Leistung etwa wie bei der Kentmühle. Vorbrecher und Separationsanlage sind gesondert aufzustellen.

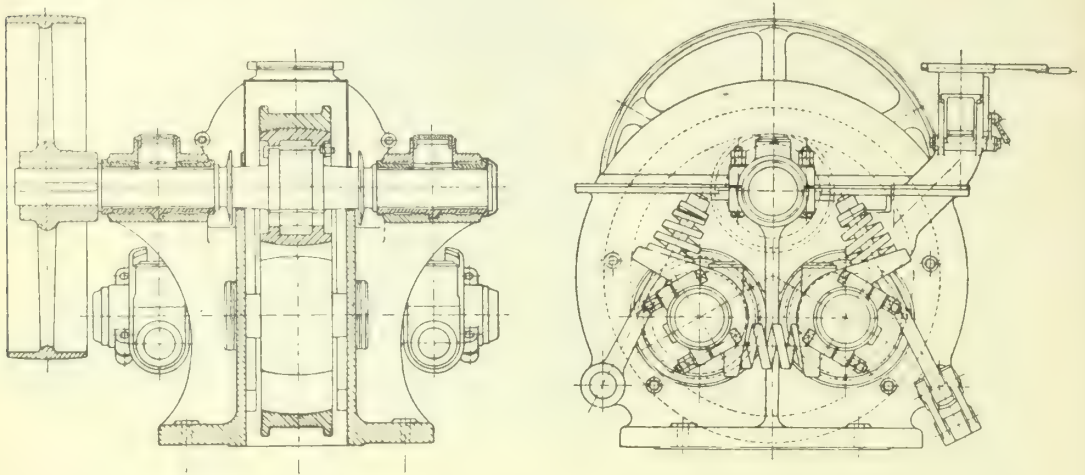


Abb. 56. Schnitt durch die Ringmühle der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß.

Zu erwähnen bleiben noch 2 Mühlen anderer Konstruktion, die für die Phosphatmüllerei in Betracht kommen, die Roulette-Mühle und die Fuller-Lehigh-Mühle.

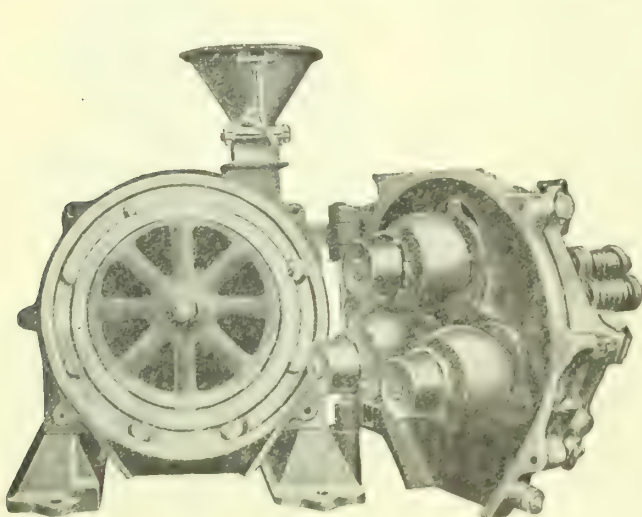


Abb. 57. Sturtevantmühle.

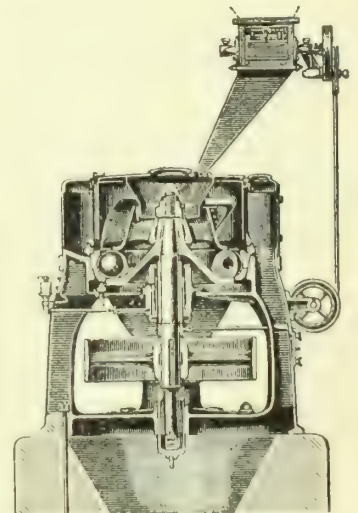


Abb. 58. Roulette-Mühle.

Bei der Roulette-Mühle (Abb. 58) werden freilaufende Kugeln auf einem glatten Teller durch Zentrifugalkraft gegen einen festen Mahlring getrieben, und das zugeführte Material wird einmal zwischen den Kugeln unter sich, zum andern zwischen Kugeln und Mahlring und endlich zwischen den Kugeln und dem treibenden glatten Teller zerkleinert. Durch einen hohlen Konus mit Flügeln wird das Phosphat den Kugeln zugeführt und das aufgewirbelte Mahlgut von den Flügeln ergriffen und ähnlich wie bei den Pendelmühlen gegen Siebe geschleudert. Es muß großer Wert auf die Verarbeitung trockenen Materials gelegt werden. Der Kraftverbrauch beträgt 70 PS und die stündliche Leistung bei Florida-Phosphat 4000 kg.

Die Fuller-Lehigh-Mühle ist eine Kombination der Zentrifugalkugel-Mühle (Roulette-Mühle) mit einem Windseparator. Bei einem Kraftverbrauch von 65–70 PS produziert die Mühle

stündlich 4000—4500 kg Florida-Rock und 7000—7500 kg Gafsa-Mehl. Ein großer Vorteil dieser Mühle ist, daß sie das auf Nußgröße vorgebrochene Material in einem einzigen Mahlgang verarbeitet, ohne besondere Separationsapparate wie bei der Kentmühle; doch spielt auch hier wieder der Feuchtigkeitsgehalt der Phosphate eine große Rolle.

Während die Kugel- und Pendelmühlen mit Siebvorrichtungen versehen sind, müssen bei Kent- und Maxecon-Mühlen besondere Separationsanlagen aufgestellt werden.

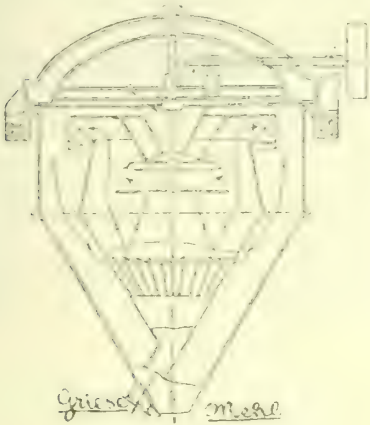


Abb. 59. Windseparator.

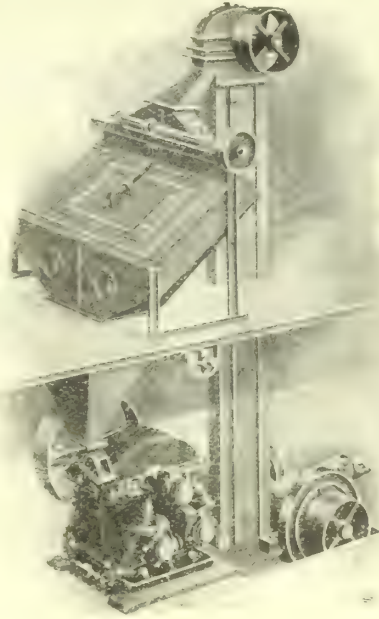


Abb. 60. Mahlanlage mit Brecher, Ringmühle und Siebseparator der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß.

Die heute hauptsächlich zur Verwendung kommenden Separationsapparate (s. auch diese) sind Windsichter und unter 45° geneigte Siebe, die sog. Siebseparatoren.

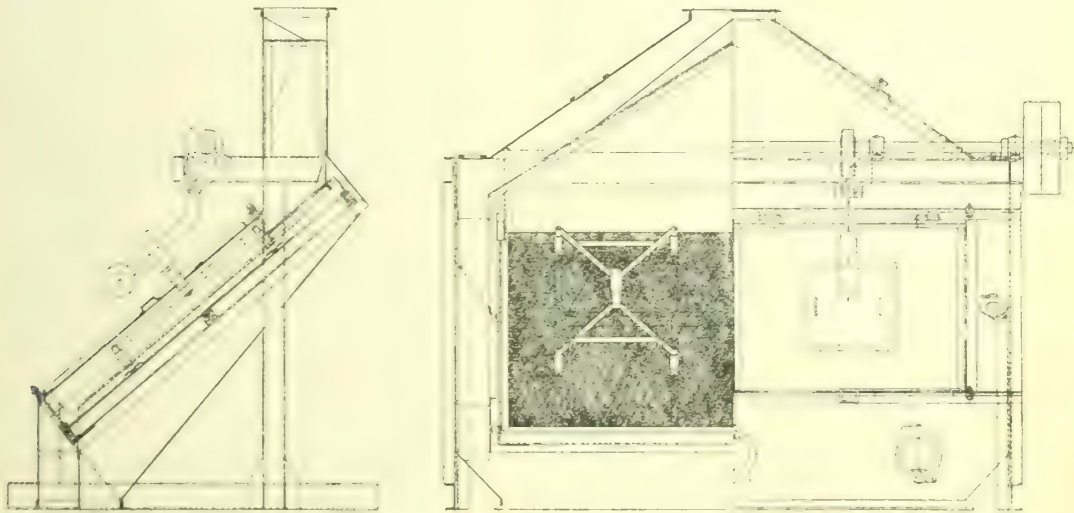


Abb 61. Siebseparatoren der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß.

Beim Windseparator (Abb. 59) gelangt das Material in die Mitte einer Scheibe, breitet sich infolge der Zentrifugalkraft aus und wird schließlich über den Rand derselben hinausgeschleudert. Der Separator besitzt einen inneren und einen äußeren Trichter. Das feine Mahlgut wird durch den mittels eines Ventilators erzeugten Luftstrom über den Rand des Innentrichters hinweggeführt, gelangt

in den äußeren Trichter und wird von hier zum Sammelsilo geführt. Das grobe Korn wird durch den Innentrichter wieder in die Mitte zurückgebracht. Je nach Geschwindigkeit des Luftstroms kann man nach Bedarf eine feinere oder gröbere Aussichtung vornehmen.

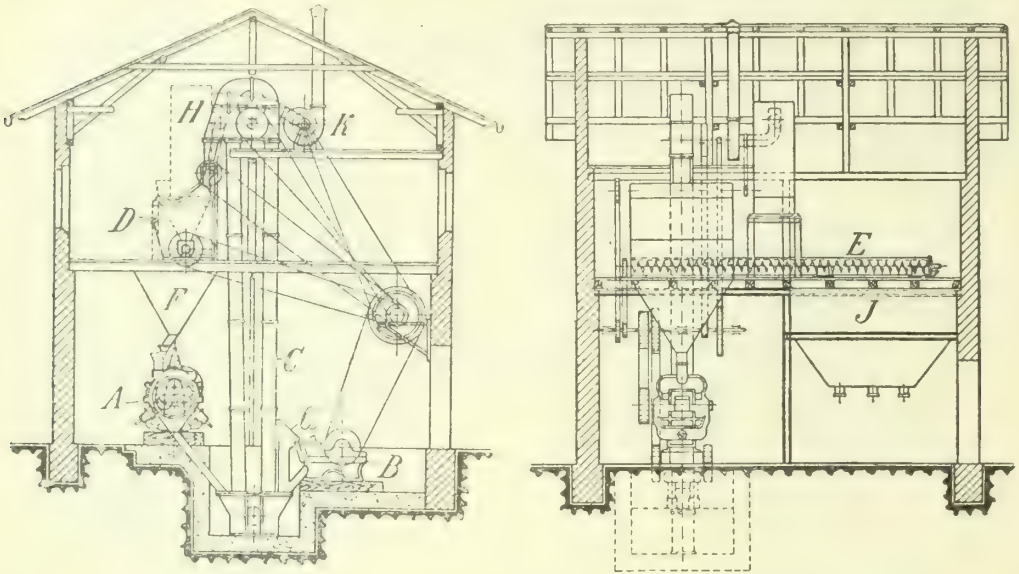


Abb. 62. Maxecon-Möhlenanlage.

A Maxecon-Möhle, *B* Vorbrecher, *C* Elevator, *D* Siebseparator, *E* Feinmehlschnecke, *F* Möhlensilo, *G* Aufgaberoost, *H* Staubfilter, *J* Feinmehlsilo, *K* Exhaustor.

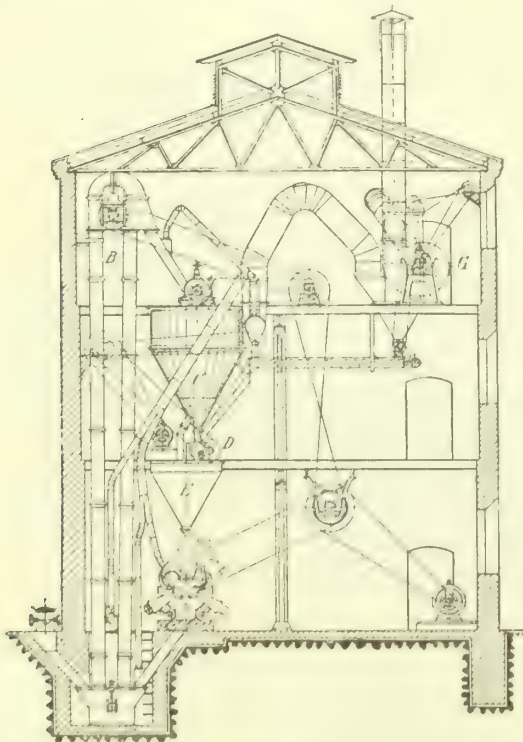


Abb. 63.

Maxecon-Möhlenanlage mit Windseparator.

A Maxecon-Möhle, *B* Elevator, *C* Windseparator, *D* Feinmehlschnecke, *E* Möhlensilo, *G* Exhaustor.

Die Siebseparatoren (Abb. 61) bestehen aus unter 45° geneigten Sieben und sind in einer Weise vervollkommen, daß sie keinen Nachteil der früheren Siebsichter mehr zeigen. Die zur Ausscheidung eines genügend feinen Phosphatmehls verwendete Siebgaze kann zufolge der Neigung unter 45° und wegen des großen Quantums an gemischtem Mahlgut, welches stets in Zirkulation gehalten wird, wesentlich gröber sein und daher stärker und widerstandsfähiger als bei den früheren Siebapparaten.

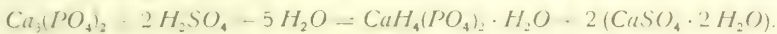
Nachstehend sollen noch einige Mahlanlagen mit Nebenapparaten veranschaulicht werden.

Abb. 60 stellt eine Mahlanlage der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß, mit Brecher, Ringmühle und Siebseparator dar.

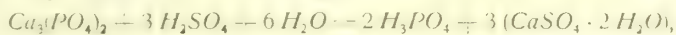
Abb. 62 zeigt eine Maxecon-Möhlenanlage mit Siebseparator und Vorbrecher, Abb. 63 eine solche in Verbindung mit Windseparatoren.

Der Aufschluß. In allen Rohmaterialien für die Superphosphatindustrie ist die Phosphorsäure bis auf kleine Mengen als Tricalciumphosphat vorhanden, also in einer Form, die für die Pflanze wenig oder gar nicht

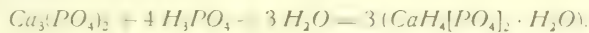
aufnehmbar ist. Der Aufschluß der Phosphate mittels Schwefelsäure bezweckt die Überführung des unlöslichen phosphorsauren Calciums in die wasserlösliche Form des Monophosphats. Die qualitative Zusammensetzung der verschiedenen Phosphate ist im allgemeinen dieselbe, die quantitative dagegen sehr verschieden. Sie enthalten in sehr wechselnden Verhältnissen Tricalciumphosphat, etwas Phosphorsäure als Diphosphat, kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, Eisenoxyd und Tonerde als phosphorsaures und kohlensaures Salz, Eisen als Oxid und Tonerde als Silicat, Fluor, Brom, Jod als Calciumdoppelsalze, schwefelsaures Calcium, Mangan, Verbindungen organischen Ursprungs und Kieselsäure als Silicate und Sand. Die hauptsächlichsten, sich während des Aufschlusses abspielenden Reaktionen sind nachfolgende, wobei jedoch darauf hingewiesen wird, daß die Vorgänge nicht ausschließlich nach nachstehenden Gleichungen verlaufen, sondern daß verschiedene chemische und physikalische Vorgänge die Verhältnisse komplizieren. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Phosphate entsteht Monocalciumphosphat und Calciumsulfat. Letzteres krystallisiert aus und bewirkt ein allmähliches Erstarren der anfangs breiigen Masse, wodurch das gebildete Superphosphat erst verarbeitungsfähig wird.



Daneben verläuft die Umsetzung aber auch derart, daß ein Teil des Tricalciumphosphats in Phosphorsäure verwandelt wird:



die sich nach einiger Zeit mit dem noch vorhandenen Tricalciumphosphat weiter zu Monocalciumphosphat umsetzt:



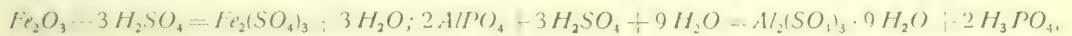
Ist beim Aufschluß nicht genügend Schwefelsäure vorhanden, so entsteht Dicalciumphosphat, das nicht mehr wasserlöslich, sondern nur noch citratlöslich ist:



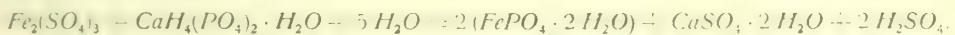
Das gleiche Produkt kann übrigens auch nach folgender Gleichung unter bestimmten Verhältnissen entstehen:



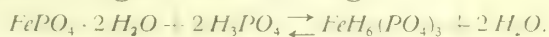
Dieses Wiederunlöslichwerden der löslich gemachten Phosphorsäure nennt man Rückgang des Superphosphats. Er erfolgt hauptsächlich beim Lagern. Wie Untersuchungen ergeben, findet aber ein derartiger Rückgang besonders leicht statt, wenn in den Rohphosphaten über 3% Eisen- oder Aluminiumverbindungen, besonders als Sesquioxide vorhanden sind. Es bildet sich durch überschüssige Schwefelsäure Ferri- bzw. Aluminiumsulfat:



die sich dann mit dem vorhandenen Monocalciumphosphat zu Ferri- bzw. Aluminiumphosphat umsetzen:



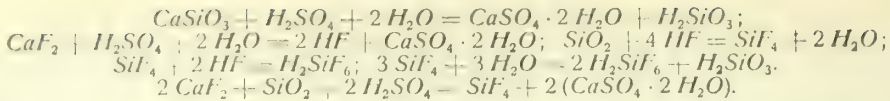
Die Phosphorsäure reagiert dann wie folgt:



Besonders schädlich wirkt auch kieselsaure Tonerde, da sie nachträglich Phosphorsäure bindet:



Von den in den Rohphosphaten enthaltenen Nebenprodukten seien noch Silicate und Fluoride des Calciums erwähnt, die bei dem Aufschluß Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure liefern.



Die Mischung des Phosphats mit der Schwefelsäure geschah früher direkt in Gruben, während heute ausschließlich Misch- oder Aufschlußmaschinen gebraucht werden, von denen aus dann die Masse in die Gruben bzw. Aufschliebkammern gelangt. Die Kammern wurden früher von Hand entleert, während dies jetzt ausschließlich auf mechanischem Weg erfolgt.

In bezug auf den Feinmehlgehalt des Phosphatmehls ist folgendes zu sagen. Noch bis vor wenigen Jahren hielt man an dem Grundsatz fest, daß, je feiner das Phosphat gemahlen sei, desto besser der Aufschluß werden müßte. Die Erfahrungen mit den Mühlen neuerer Konstruktion haben hingegen gezeigt, daß ein möglichst großer Feinheitsgrad durchaus nicht allein die Güte des Aufschlusses bewirkt, sondern daß hier noch verschiedene andere Faktoren mitsprechen:

1. die Struktur des Mahlgutes, die von der Art des Rohmaterials und von dem Mahlprozeß abhängt;
2. das Verhältnis vom feinsten Staub zum körnigen oder griffigen Teil des Phosphatmehls und
3. die lose und gleichmäßige Verteilung des feinsten Staubes in dem ganzen Mahlprodukt.

Schon vor längeren Jahren machte man die Beobachtung, daß von Mahlgängen stammendes Mehl sich weitgehender aufschloß als solches, das bei gleicher Feinheit auf Kugelmühlen hergestellt war. Dieselbe Erfahrung machte man, wenn auch in geringerem Maße, als sich die Griffmühle einige Jahre gut eingeführt hatte, indem das von dieser Mühle kommende Mehl einen besseren Aufschluß ergab. Damals suchte man sich diese Tatsache einfach damit zu erklären, daß die verschiedene Struktur der beiden Mühlenprodukte den ungleichartigen Aufschluß bedinge. Als dann aber die Kentmühle ihren raschen Eingang in der Phosphatmüllerei hielt und man noch günstigere Resultate erzielte, stellte man eingehende Untersuchungen an, und diese haben ergeben, daß das bessere Resultat auch auf das Verhältnis vom Staub zum Feinkorn zurückzuführen ist. Daß in amerikanischen Düngerefabriken die Phosphate gröber verarbeitet wurden, wußte man wohl, doch fand dies wenig Anklang. Erst nach Einführung der Kentmühle fing man auch bei uns an, Versuche mit gröber gemahlenem Phosphat zu machen, und stieß dabei auf die Tatsache, daß selbst bei bedeutender Erhöhung des Rückstandes auf Normalsieb Nr. 100 von AMANDUS KAHL ein besserer Aufschluß erzielt wurde als bei einem Mehl mit feinerer Mahlung auf der Kugelmühle. So schließt Florida-Phosphat, auf Kentmühle gemahlen mit nur 70–75% Feinmehl, mit nur 0,7–0,8% unlöslicher Phosphorsäure auf, während bei Mahlung auf Kugelmühlen immer mit durchschnittlich 1% unlöslicher Phosphorsäure gerechnet werden mußte, selbst wenn man den Feinmehlgehalt nicht unter 85% sinken ließ. Ocean-, Nauru- und ähnliche leicht aufschließbare Phosphate kann man bei Mahlung auf Kentmühle noch mit nur 70–65% Feinmehlgehalt aufschließen, ohne einen schlechten Aufschluß befürchten zu müssen. Bedingung ist jedoch, daß auch das Grobmehl eine gleichmäßige feine Körnung besitzt und bis auf wenige Prozente Normalsieb Nr. 70 passiert.

Die theoretische Ursache dieser Erscheinung muß hauptsächlich in folgenden 3 Momenten zu suchen sein:

1. Bei Phosphatmehlen, die von Mühlen kommen, die wie der alte Mahlgang und die Kentmühle mehr durch Reißen als durch Druck zerkleinern, wie letzteres bei der Kugelmühle und allen ähnlichen der Fall ist, ist die Struktur der feinsten Körner, wie unter dem Mikroskop zu erkennen ist, viel zerrissener und ungleichmäßiger; die Oberfläche und dementsprechend die Angriffsfläche für Säure ist erheblich größer.
2. Der Prozentsatz an Staub ist viel geringer, das Mahlgut ist griffiger, körniger und
3. ist die Verteilung des feinsten Staubes lose und locker.

Es sind hier nicht, wie bei Kugelmehlprodukten, die feinen Poren der Körnchen durch Staubbmehl verstopft, da bei Mahlgängen und noch mehr bei Kentmühlen das Phosphat im raschen Gang durch die Mahlvorrichtung gerissen und dann sofort separiert wird, u. zw. in einer stark bewegten Atmosphäre, die eine gute Durchmischung von Staub und Korn bewirkt, aber ein Verstopfen der Poren verhindert. Bei Kugelmühlen bleibt das Mahlgut länger in der Mühle; durch das fortwährende Daraufabrollen der Kugeln wird mehr Staub erzeugt, der durch den ausgeübten Druck in die Poren gedrückt wird. Inwieweit ein großer und ungleichmäßig verteilter Prozentsatz von Staubbmehl den Aufschluß ungünstig beeinflusst, erklärt die Erfahrung, daß der Aufschluß von Staubbmehl explosionsartig schnell vor sich geht und hierbei noch gar nicht mit der Säure in Berührung gekommene Phosphatteilchen bei dem schnellen Erstarren eingeschlossen und so dem Angriff der Säure entzogen werden. Ein mehr körniges Mehl wird dagegen langsamer und gleichmäßiger, aber dafür umso weitgehender aufgeschlossen.

Der Phosphataufschluß wird in bezug auf die dazu verwendete Schwefelsäure im allgemeinen in der alten Weise durchgeführt. Nur ist man heute zu einer etwas stärkeren Säure übergegangen. Bei Florida-Phosphaten nimmt man am besten Säure von etwa 57% SO_3 ; Ocean-, Nauru- und die stark kohlen säurehaltigen Phosphate schließen sich vorteilhaft mit Säure von 54–55% SO_3 -Gehalt auf. Die Temperatur soll 30° nicht übersteigen und auch nicht unter 15° heruntergehen. Maßgebend für die Stärke der Säure ist der Kalkgehalt, die zur Gipsbildung erforderliche Wassermenge, die zu erwartende Wasserverdunstung, die sich im Keller entwickelnde Temperatur sowie die Schnelligkeit, mit der das in den Keller abgelassene breiige Reaktionsgemisch erstarrt. Das schwerer aufschließbare Florida-Phosphat verträgt am ehesten eine etwas stärkere und wärmere Säure, da dadurch die Reaktion zu Anfang energischer eingeleitet wird. Bei Ocean-Phosphat soll man Stärke und Temperatur der Säure möglichst niedrig halten, weil sein Aufschluß sehr schnell vor sich geht, so daß man den Mischprozeß möglichst abkürzen muß, um ein Erstarren der Masse im Mischtopf zu vermeiden.

Der Aufschluß der Phosphate geschieht nach wissenschaftlichen Berechnungen. Nachdem von dem betreffenden Phosphat eine Generalanalyse angefertigt worden ist, wird hiernach die Säuremenge berechnet und je nach der Art des Phosphats ein Zuschlag von 3–5% Säure gegeben. Die analytische Kontrolle der Probeaufschlüsse zeigt dem Fabrikanten, inwieweit in der Säurebemessung Änderungen vorgenommen werden müssen. Zu Anfang wurden in der Superphosphatindustrie nur Knochen und Knochenasche verarbeitet, u. zw. in offenen Gruben. Phosphat und Säure wurden in diesen nach bestimmtem Verhältnis gemischt und nach dem Erstarren ausgegraben. Als jedoch die Mineralphosphate in großen Mengen zur Verarbeitung gelangten, machten die auftretenden Fluorgase ein derartiges Arbeiten unmöglich, und man ging zu geschlossenen gemauerten Kammern über.

Man baut die sog. Keller stets 4eckig, die Wände sind 2 Steine stark und mit einem Futter von säurebeständigem Material ausgekleidet. Die Decke ist gewölbt; die Wände sind durch Schienen verankert. Die Entleerungstüren werden während des Mischens durch Holztüren verschlossen; sie sind 2 m hoch und 1½ m breit. Die Ware selbst soll im Keller wegen der Gefahr des Verschüttens beim Entleeren von Hand nicht höher als 2 m liegen. Die Ausdehnung der Keller ist 4–5 m in Länge, Breite und Höhe; man mischt in ihnen 30–60 t. Für größere tägliche Produktionen baut man mehrere Keller und stets paarweise nebeneinander, mit einer Zwischenwand. Das Füllen geschieht durch einen Mischtopf, der bei nur einem Keller in der Mitte der Decke, bei 2 nebeneinanderliegenden Kellern in der Mitte auf der Verbindungswand eingemauert ist. Der Mischtopf ist aus Gußeisen hergestellt, unten rund und für jeden Keller, den er bedienen soll, mit einer Öffnung versehen, die während des Einrührens mittels eines gußeisernen Klappventils verschlossen ist. In den Mischtopf reicht eine im Topf mit Rührschaufeln versehene vertikale Welle, die als Rührwerk dient. Der Mischtopf faßt etwa 0,6–1 t. Bei — infolge großen Kohlen säuregehalts — stark schäumenden Phosphaten muß man die **Chargen verringern**.

Soll das Mischen beginnen, so wird zunächst das Rührwerk in Betrieb gesetzt und dann gleichmäßig das für jede Mischung abgewogene Phosphatmehl mit der genau dazu berechneten und abgemessenen oder auch abgewogenen Menge Schwefelsäure in den Topf gegeben. Nach etwa ½–1 Minute Mischdauer wird der Hebel des Klappventils gezogen, und die Mischung stürzt in den Keller. Beim Loslassen des Hebels schließt das Ventil von selbst durch ein am Hebel befestigtes

Gegengewicht. Es wird so Mischung auf Mischung in den Keller gelassen, bis er zu bestimmter Höhe gefüllt ist. Die Schwefelsäure wird mittels Pumpen oder Preßluft von einem großen Vorratssäurekasten, der sich am Fuße der Keller befindet, oder auch, wenn mit der Düngerfabrik eine Säurefabrik verbunden ist, von dieser direkt in ein oberhalb des Kellers befindliches Bassin gepumpt, von wo die für jede Mischung nötige Menge Säure in den Meß- oder Wregekasten abgelassen wird. Genaue Einstellung der Stärke und Temperatur der Säure ist unbedingt erforderlich. Um dies genau zu regulieren, sind häufig in den Säurekästen Heiz- und Kühlschlangen angebracht, wie auch eine Luftleitung, um mittels Preßluft die Säure gut durchmischen zu können. Die früher viel zum Pumpen der Säure benutzten Kolben- und Membranpumpen verschwinden immer mehr, Zentrifugalpumpen aus Steingut, Gußeisen und Hartblei in den verschiedensten Konstruktionen sind mit mehr oder weniger Erfolg an deren Stelle getreten. Am besten eignen sich wohl noch immer die Druckgefäße (s. d. Bd. IV, 208), KESTNERSche Pulsometer u. a. für diesen Zweck.

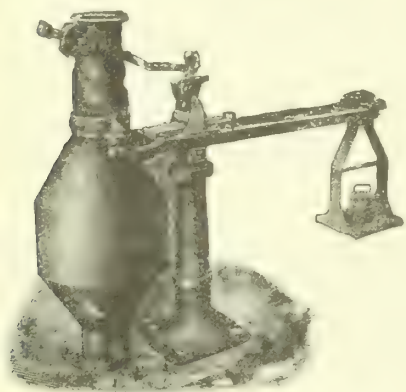


Abb. 64. Phosphatwage der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß.

In fast allen Anlagen wird heute das Phosphatmehl direkt von der Mühle automatisch durch Schnecke, Becherwerk oder Transportband zu einem großen Sammelsilo gebracht, von wo es wieder mittels Elevators in ein kleineres Silo über der Wägevorrichtung der Aufschließerei gebracht wird. Automatische Wägung des Mehles, die viel für sich hat, ist in neueren Anlagen verhältnismäßig viel eingeführt, doch ist sie trotz weitgehender Verbesserungen der Apparate und besonders, wenn sie von einem großen Sammelsilo aus stattfindet, oft recht ungenau. Die verschieden hohe Füllung des Silos und der dadurch auf die fallende Mehlsäule verschieden

stark ausgeübte Druck bewirkt ein zu frühes bzw. zu spätes Funktionieren der Wägevorrichtung, so daß die einzelnen Wägungen sehr stark differieren. Da die Säurebemessung dagegen immer dieselbe bleibt, muß natürlich der Aufschluß darunter leiden. Man hat auch vollkommen selbsttätig wirkende kombinierte Maschinen für Säure- und Phosphatwägung aufgestellt, aber mit wenig Erfolg. Am besten arbeitet man immer mit halbautomatischer Wägung, wo die mechanische Wägung durch Hand reguliert wird, was bei eingearbeiteten Leuten mit großer Schnelligkeit vor sich geht (Abb. 64).

Abb. 65 zeigt ein Modell einer modernen Superphosphatfabrik der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK in Neuß, das seinerzeit auf der Hygieneausstellung in Dresden war.

Die beim Aufschluß gebildeten Gase von CO_2 , SiF_4 , H_2SiF_6 , H_2O , HCl , JH u. s. w. und sich durch Einwirkung von H_2O auf SiF_4 bildende feinstverteilte H_2SiO_3 werden aus den Aufschlußkellern durch damit verbundene Kanäle mittels Ventilatoren abgesaugt und in eine Absorptionsanlage gedrückt. Hier wird das Nebenprodukt der Superphosphatfabrikation, das Kieselfluornatrium, gewonnen (vgl. S. 250).

Der Aufschluß im Keller ist innerhalb dreier Stunden beendet, d. h. der in den Keller abgelassene Brei ist zu einer porösen, festen Masse erstarrt; alle in Form des Tricalciumphosphats vorhanden gewesene Phosphorsäure ist, bis auf einen kleinen Rest, der normalerweise nach etwa 24stündigem Ruhen auf Lager

1% nicht überschreiten soll, in das primäre wasserlösliche Calciumphosphat übergeführt. Der frei gewordene Phosphatkalk sowie der kohlensaure Kalk ist als Gips auskristallisiert und bildet sozusagen das Skelett des Superphosphats. Trotzdem die Hauptreaktion nach 3 Stunden beendet ist, schreibt die Gewerbeordnung vor, daß die Entleerung von Hand erst nach 12 Stunden vorgenommen werden darf, da die noch vorhandenen Temperaturen von bis zu 130°, sowie die noch in großen Mengen entweichenden schädlichen Gase nach 3 Stunden die Arbeiter schwer schädigen würden.



Abb. 65. Modell einer modernen Superphosphatfabrik der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß a. Rh.

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1 Backenbrecher für Rohphosphat | 12 Elevator zur Aufschließerei |
| 2 Elevator für Rohphosphat | 13 Transportschnecke zur Wage |
| 3 Behälter für gebrochenes Phosphat | 14 Wage für Phosphatmehl |
| 4 Mörsermühle | 15 Aufschleißmaschine |
| 5 Exhaustor | 16 Aufschleißkammer |
| 6 Staubkammer mit Staubsammelschnecke | 17 Meßgefäß für Säure |
| 8 Elevator für Phosphatmehl | 18 Exhaustor für Aufschleißgase |
| 9 Transportschnecke für Phosphatmehl | 19 Absorptionskammer |
| 10 Phosphatmehlsilo | |

In Fabriken, die noch keine automatische Kellarentleerung haben, geschieht die Entleerung von Hand, nachdem man nach dem beendeten Aufschluß das Superphosphat in der geschlossenen Kammer 12 Stunden der Reaktion überlassen hat. Meistens werden die Keller mit eisernen Kippwagen ausgefahren oder von Hand in einen vor dem Keller vorbeilaufenden Transporteur entleert, von wo das Fabrikat in einen schräg nach oben laufenden Elevator abgeladen wird, um vor dem Zulagerbringen weiterbehandelt zu werden.

Das aus dem Keller kommende frische Superphosphat wird nach verschiedenen Methoden weiterverarbeitet, ehe es auf Lager kommt. Es enthält noch 6–9% freie Säure (auf P_2O_5 berechnet) und 12–16% Wasser. Früher passierte das aus dem Keller kommende Material Trockenanlagen der verschiedensten Konstruktion, die fast alle auf dem Prinzip beruhen, daß der langsam durch den Apparat transportierten Ware ein Gegenstrom heißer Luft zugeführt wird, die bis zu 5% Wasser mit fortführt. Es kommen hier in Frage die Patent-Union-Darre (D. R. P. 85273), die Darre von MÖLLER & PFEIFFER, der Gegenstromapparat von A. WOCKE

(*D. R. P.* 125362) u. a. m. Heute ist diese Art der Trocknung fast überall aufgegeben. Man ersetzt sie bei großer Ersparnis und mit sehr gutem Erfolg durch das Neutralisationsverfahren von KLIPPERT. Dies beruht darauf, daß man dem frischen, noch heißen Superphosphat je nach seinem Gehalt an freier Phosphorsäure einen bestimmten Prozentsatz eines leicht zersetzlichen Phosphats, wie Algier-Phosphat oder entleimtes Knochenmehl, zusetzt, im Durchschnitt etwa 3%. Durch diesen Zusatz wird durch teilweisen Aufschluß des zugesetzten Phosphats der Gehalt an freier Säure vermindert und durch neue Gipsbildung ein Teil des Wassers gebunden. Entleimtes Knochenmehl wirkt schneller als Algier-Phosphat, wird weitgehender aufgeschlossen und gibt dem Superphosphat ein besseres Aussehen. Bei Anwendung von Algier-Phosphat erreicht man jedoch auch gute Resultate und zieht dieses wegen des fast 3mal so billigen Preises im allgemeinen vor.

Nach dem Neutralisierungsprozeß wird das frische Superphosphat verschieden weiterbehandelt und zerkleinert, ehe es auf Lager kommt. Der einfachste Weg ist, das vom Keller kommende Superphosphat unter Zusatz von Phosphatmehl zum Trocknen durch eine Schleudertrommel zu schicken; nach Passieren eines Siebes wird es dann auf Lager gebracht. Dieses Verfahren verlangt jedoch einen besonders vorsichtigen und trockenen Aufschluß. Außerdem kommen am meisten in Anwendung das „Union“- und das „Schabeverfahren“.

Nach dem Unionverfahren von KLIPPERT passiert das Superphosphat eine sog. Krümelmaschine. In einem innen mit horizontal befestigten Eisenstäben versehenen, abgestumpften, auf dem Kopf stehenden Kegel rotiert eine ebenfalls mit Eisenstäben in strahlenförmiger Anordnung versehene eiserne Welle, deren Stäbe wie bei den Stachelwalzen jedesmal in die Zwischenräume zwischen 2 Stäben des abgestumpften Kegels zu liegen kommen. Das Superphosphat wird oben mit dem zum Neutralisieren nötigen Phosphatmehl durch ein Eisengitter aufgegeben, in der Maschine zerkleinert und fällt unten aus der Maschine auf Haufen. Nach 1–2tägigem Lagern wird es durch Siebedesintegratoren geschickt und auf Lager gebracht.

Die Schabemaschine von DR. F. LORENZ NACHF., DR. J. LÜTGENS, Hannover (*D. R. P.* 112151), besteht aus einer eisernen vertikalen Welle, an der unten 12 eiserne Messer befestigt sind. Die 12 Messer gehen vor der Öffnung, die das Superphosphat passiert, mit 30 Touren in der Minute vorbei, so daß 3600 Schnitte in der Minute gemacht werden. Die aufgegebenen Superphosphatschollen werden ähnlich wie bei einer Rübenschnittmaschine in äußerst feine Scheibchen zerschnitten, die infolge ihrer Porosität sofort zerfallen, wobei noch eine bedeutende Wasserverdunstung stattfindet. Von der Schabemaschine kann das Superphosphat, ehe es mittels Hängebahn auf Lager geschafft wird, noch über ein Sieb geführt werden. Der Siebrückstand wird zur Schabemaschine zurückbefördert.

In den großen, geräumigen und luftigen Lagerräumen wird das Superphosphat heute 6–10 m hoch geschüttet. Hier lagert die fertige Ware bis zum Versand; zum Teil wird sie mit schwefelsaurem Ammoniak, Salpeter, Kalisalzen, auch zuweilen mit organischen Stickstoffträgern wie Horn-, Blut-, Fleisch-, Fischmehl oder Guanos in den verschiedensten Verhältnissen zu Mischdüngern verarbeitet.

Ein gutes Superphosphat soll gleichmäßig fein und trocken sein. Die Trockenheit soll so sein, daß es sich mit Maschinen oder mit der Hand gut ausstreuen läßt. Es soll nicht schmieren, aber auch nicht so trocken sein, daß es verstaubt. M. ULLMANN (Die wasserlösliche Phosphorsäure, Hamburg 1893) hat gefunden, daß das Verhältnis der Ausnutzung feinen und trockenen Superphosphats zu grobkörnigem sich verhält wie 5 : 4, d. h. daß mit 4 T. Ware von guter Beschaffenheit dasselbe erreicht wird, wie mit 5 T. schlechten Superphosphats bei gleichem Prozentgehalt.

Das Lager des frischen Superphosphats durfte früher eine gewisse Höhe nicht überschreiten, da man sich sonst einem Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure aussetzte. Nachdem man aber dessen Ursache (vgl. S. 237) erkannt hatte, hat man Mittel und Wege gefunden, den Rückgang zu mildern. Hat man nach der Analyse des Rohphosphats einen Rückgang zu befürchten, so kann man diesem durch reichlichere Bemessung der Schwefelsäure zum Aufschluß und schnelles Verarbeiten des frischen Superphosphats zu Ammoniakmischdüngern entgegenarbeiten.

Wie im vorhergehenden beschrieben, wurde bis vor wenigen Jahren im allgemeinen in allen Superphosphatfabriken gearbeitet. Wenn auch in theoretischer Beziehung keine großen Änderungen eingetreten sind, so ist doch in maschineller und technischer Beziehung ein gewaltiger Umschwung zu verzeichnen. Kommt man heute in eine modern eingerichtete Superphosphatfabrik, so ist man erstaunt, wie man es verstanden hat, die schwierigsten und unangenehmsten Arbeiten, die früher von Hand verrichtet werden mußten, durch maschinelle Anlagen erledigen zu lassen. Wohl für wenige Industrien war es so wie gerade für die Superphosphatindustrie zu einer Lebensfrage geworden, infolge rapiden Steigens der Rohstoffe im Preis, der teuren Arbeitslöhne und der einsetzenden großen Konkurrenz, durch verbesserte maschinelle Einrichtungen und Erfindung neuer Maschinen von den gerade für diese Industrie schwer erhältlichen Arbeitskräften unabhängiger zu werden. Die Einnahme der gewaltigen Mengen von Rohstoffen, deren Bewegung sowie die des fertigen Düngers in der Fabrik, die Bewältigung der Versandware, die sich in wenigen Wochen abspielen muß, was vor etwa 10 Jahren noch fast ausschließlich alles durch Handarbeit geschah, wird heute in weitestem Maße mechanisch bewerkstelligt. Mächtige elektrische Krane nehmen in kurzer Zeit die in großen Dampferladungen ankommenden Rohmaterialien auf, ein weitausgedehntes Netz von zum Teil elektrischen Hängebahnen und Transportanlagen der verschiedensten Art bewältigen die Bewegung der Massen in der Fabrik, und viele maschinelle Hilfsmittel fördern eine schnelle Verladung. In jeder Beziehung von einschneidendster Bedeutung sind jedoch die maschinellen Einrichtungen für die Kellerentleerung geworden. Wie bereits oben bemerkt, sind die Aufschlußkeller zum Absaugen der schädlichen Gase mit Ventilatoren versehen. Solange die Keller gefüllt werden und dabei alle Türen fest verschlossen sind, arbeiten sie recht gut; aber ein jeder, der den Betrieb kennt, weiß, wie oft beim Entleeren bei offenen Arbeitstüren, wenn Störungen eintreten, die Ventilatoren unvollkommen arbeiten und daß dann nicht nur die im Keller arbeitenden Leute, trotz Verwendung von Mundschwämmen und Respiratoren, in den heißen, engen Kammern unter den beim Losmachen der noch mindestens 100° heißen Ware sich entwickelnden heißen, sauren Gase bei der anstrengenden Arbeit sehr zu leiden haben, sondern daß auch diese Gase in die übrigen Fabrikräume entweichen und die dort beschäftigten Arbeiter schwer belästigen. Da auch die in den Kellern arbeitenden Leute immer mit äußerster Anstrengung schaffen, um möglichst schnell die Ware herauszubekommen, wird nicht immer die nötige Vorsicht beobachtet, und trotz der strengen Arbeitsvorschriften und scharfen Aufsicht sind Unfälle durch Verbrennungen, Augenverletzungen (Tragen von Brillen ist in der feuchten Atmosphäre unmöglich), Quetschungen und Verschüttungen mit schon öfters tödlichem Ausgang durch die unvorsichtig durch Untergraben losgemachten und plötzlich niederstürzenden Massen, gar nichts Seltenes. Durch verbesserte gute Ventilation und Anpassung der Arbeitsgeräte suchte man diesen Übelständen so gut als möglich zu steuern, doch war ein völliges Verhindern bei der früheren Arbeitsweise nicht zu erreichen.

Infolge der sich mit dem gewaltigen Aufschwung der Industrie häufenden Unfälle sah sich auch die Gewerbeinspektion veranlaßt, strengere Vorschriften zu erlassen, und drängte den Fabrikanten, für die Kellerentleerung maschinelle Einrichtungen zu beschaffen. Die erste Erfindung wurde 1902 J. LÜTGENS in Hannover patentiert (*D. R. P.* 140841). Sie beruht darauf, daß die Keller durch einen im Boden befindlichen Schlitz in eine Transportanlage entleert werden, wodurch gleichzeitig durch bessere Luftzirkulation eine gute Ventilation erzielt werden soll. Aber immerhin

müssen die Keller durch Handarbeit entleert werden, so daß die Vorteile gegenüber der alten Methode nur gering sind. Im Dezember 1905 wurde dann die Frage der automatischen Kellerentleerung als sehr dringlich in der Versammlung des VEREINS DEUTSCHER DÜNGER-FABRIKANTEN zu Hamburg zur Sprache gebracht und infolgedessen eine große Anzahl der in der Industrie tätigen Herren dadurch angeregt, der Lösung dieser Frage näherzutreten. In kurzer Zeit wurden dann durch KELLER, die CHEMISCHE FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., sowie G. HÖVERMANN nicht weniger als 3 voneinander unabhängige Maschinen konstruiert und patentiert, nachdem schon 1901 JOH. CYGANECK, Kattowitz, in den *D. R. P.* 140131 und 141489 solche angegeben hatte, die aber wenig Anklang gefunden hatten. Im Laufe der letzten Jahre wurde noch im In- und Ausland eine große Anzahl ähnlicher Maschinen erfunden, und es gibt wohl heute nur noch vereinzelt Fabriken, die nicht die eine oder andere aufgestellt haben. Die bekanntesten Verfahren sind von: 1. DR. KELLER der ANGLO-CONTINENTALEN (vorm. OHLENDORFFSchen) GUANO-WERKE, Hamburg (*D. R. P.* 189245); 2. der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., Danzig (*D. R. P.* 193916); 3. GUSTAV HÖVERMANN, Hamburg (*D. R. P.* 196938); 4. H. BURGHARD & CO., Hamburg (*D. R. P.* 233351); 5. DR. J. LORENZ NACHF. DR. J. LÜTGENS (*D. R. P.* 140841); 6. STEINMEYER (*D. R. P.* 227649); 7. WENK, Basel (*D. R. P.* 243369); 8. AKTIEBOLAGET SVENSKA in Malmö (*D. R. P.* 231688); 9. BINARD, Brüssel (*D. R. P.* 257191); 10. JAKOB BESKOW, EKEDAHL (Belg. P. 214324); 11. PARENT, Paris (*Ö. P.* 60036); 12. DELPLACE (Belg. P. 233289); 13. BLETRY (*F. P.* 423995); 14. FREUDENTHAL (*A. P.* 1013334); 15. ALEGRI (Ital. P. 96958); 16. POZZI (*E. P.* 8982); 17. ALBERT, Biebrich (*D. R. P.* 235529) u. a. m. Von den vielen Apparaten haben die meisten nur örtliche Bedeutung für den Erfinder und haben im allgemeinen das Grundprinzip der bekanntesten Maschinen in anderer Ausführung verwertet. Ein große Anzahl hat mit mehr oder weniger Erfolg versucht, das Verfahren der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO. umzugestalten. Diese Nachahmungen verwerten wie MILCH ein rotierendes Messerwerk; es kommt dies auch beim HÖVERMANNschen Patent zum Ausdruck. In Italien sind verschiedentlich die Patente von ALEGRI und POZZI in Gebrauch; auch POZZI hat die Idee von MILCH aufgenommen. Nächste dem Verfahren der ANGLO-CONTINENTALEN (vorm. OHLENDORFFSchen) GUANO-WERKE, das auch besonders im Ausland große Verbreitung gefunden hat, sind wohl die bekanntesten Apparate die von der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., HÖVERMANN, WENK, BESKOW und der SVENSKA A.-G., die nachstehend beschrieben werden sollen.

1. Maschine der ANGLO-CONTINENTALEN (vorm. OHLENDORFFSchen) GUANO-WERKE (Abb. 66).

Die bisher übliche 4eckige Form der Kammer mit Aufschließvorrichtung wird beibehalten. Bei Umbauten vorhandener alter Kammeranlagen wird die Vorderwand vollkommen herausgebrochen und in ihrer ganzen Breite durch eine mit Seitenführung versehene, dichtschießende Holz- oder Metallwand ersetzt, die während des Entleerens in die Höhe gezogen wird. Die Maschine selbst besteht aus einem wagrecht und senkrecht beweglichen Ausleger, der an einer umlaufenden Kette, ähnlich den Kratzertransporteuren, abwechselnd Messer und Schaufelbleche trägt. Die Messer schneiden das Superphosphat in dünnen Schichten ab, und die Schaufelbleche befördern es auf der Oberfläche des Superphosphatblocks nach außen in eine vor der Kammer, etwas tiefer als der Kammerboden, befindliche horizontale Transportanlage. Durch abwechselndes Anbringen von Messern und Schaufelblechen wird ein Verschmieren des Superphosphats vollkommen vermieden. Voraussetzung ist jedoch, daß die Messer etwas breiter sind als die Schaufelbleche. Während des Entleerens befindet sich der Ausleger in wagrechter Haltung in der Kammer. Er ist an einem fahrbaren kranartigen Gestell befestigt, auf dem sich der zum Antrieb nötige Motor befindet. Das Gestell läuft auf Schienen und wandert von einem Ende der Kammer zum andern, wie es die gleichmäßige Entleerung der Kammer verlangt. Die Fortbewegung der ganzen Maschine sowie das Senken des Auslegers, das mit der Abnahme der Höhe des Superphosphats in der Kammer erfolgen muß, geschieht selbsttätig. Ist die Kammer entleert, wird der Ausleger von Hand mittels einer Winde hochgezogen. Die ganze Anordnung ist so getroffen, daß der Apparat nach Entleeren einer Kammer vor eine zweite und weitere Kammer gefahren werden kann, um dort in Tätigkeit zu treten. Die schabende Bewegung der Messer bewirkt eine feine Verteilung, damit verbunden eine starke Wasserverdunstung des Superphosphats. Die Maschine entleert in der Stunde bis zu 30 t; die Leistung hängt ganz von den Größenverhältnissen der Anlage ab. Der Ver-

schleiß ist gering. Diese Maschine, welche die erste Entleerungsmaschine darstellt, wurde im März 1906 zum Patent angemeldet, nachdem sie sich vorher längere Zeit im Betrieb bewährt hatte.

2. Verfahren der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., Danzig (Abb. 67).

Auch hier können alte vorhandene Anlagen benutzt werden, wenn die bestehenden Größenverhältnisse der Kammern zu dem in bestimmten Maßen gelieferten eisernen Zylinder passen. Während aber der vorbeschriebene Apparat mehrere Kammern bedienen kann, verlangt jede Maschine von MILCH eine Kammer für sich. Der Superphosphatbrei wird aus dem Mischtopf *a* in einen in einer gewöhnlichen gemauerten Kammer befindlichen eisernen, horizontal liegenden Zylinder, der auf Schienen läuft, entleert. Das Herausnehmen des Superphosphats geschieht innerhalb der Kammer. Die Ventilationsanlage kann in der alten Weise angebracht werden. Der fahrbare Kessel ist an der hinteren Stirnwand durch einen eisernen angenieteten Deckel *c* verschlossen, an der Vorderwand durch einen abnehmbaren Holzdeckel. Oben und unten befindet sich im Zylinder der ganzen Länge nach ein Schlitz. Der obere ist stets offen, der untere wird während der Füllung durch eine Anzahl hölzerner, leicht zu öffnender Klappen, die mittels Scharniere befestigt sind, verschlossen gehalten. Die Klappen müssen aus 2 Lagen bestehen, die innere, der Abnutzung leicht ausgesetzte, kann schnell mit geringen Kosten ersetzt werden. Zum Entleeren wird der ganze Kessel mittels an beiden Seiten befindlicher Transportspindeln gegen eine schneidende und rotierend wirkende, außerhalb der Kammer befindliche Messervorrichtung *y* bewegt, welche die Ware in dünnen Scheiben herauschneidet, ohne einen schmierenden Druck auf das Superphosphat auszuüben. Die Schnelligkeit der Entleerung hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die Messervorrichtung rotiert und mit der der Kessel gegen diese Vorrichtung bewegt wird. Beide Bewegungen lassen sich gegenseitig einstellen. Das herausgeschnittene Superphosphat fällt durch den unteren geöffneten Schlitz des Kessels direkt in Hängebahnwagen oder auf eine andere geeignete Transportvorrichtung. Die obere Öffnung des Kessels dient zum Füllen und ist außerdem nötig, damit der beim Entleeren vorrückende Kessel unbehindert die Hängelager der Schneidevorrichtung passieren kann. Weiter entweichen aus dem oberen Schlitz die Aufschlußgase. Die Messer sind nach außen durch einen Holzverschlag abgeschlossen, um das Austreten der Gase aus der Kammer zu verhindern. Tritt der Kessel beim Vorwärtsbewegen hier heran, so muß eine seinem Querschnitt entsprechende Öffnung freigelegt werden; die Kesselwandung und die hintere Wandung der Schneidevorrichtung schließen die Öffnung wieder ab. Gute Ventilation beim Ausschneiden ist auch hier für die Güte des Superphosphats von Vorteil. Nach dem Entleeren wird der Kessel durch Rückwärtsdrehung der Spindeln in die Kammer zurückgefahren, diese geschlossen, und eine neue Füllung kann beginnen. Die Schneidevorrichtung besteht aus einer mit Messern versehenen schmiedeeisernen Scheibe, die etwa der lichten Weite des Kessels entsprechen muß; sie ist an einer eisernen Welle befestigt. Die Spindeln machen in der Minute etwa 10 Touren, die Messervorrichtung 30 Touren. Der Kessel wird für bis zu 40 t Fassung gebaut. Die Abnutzung ist bis auf die leicht ersetzbaren Holzteile gering. Die eisernen Zylinder werden heute durchweg mit Zement ausgefüttert, so daß ein Verschleiß nahezu ausgeschlossen ist. Mit einem Apparat lassen sich in 24 Stunden 3 Operationen ausführen.

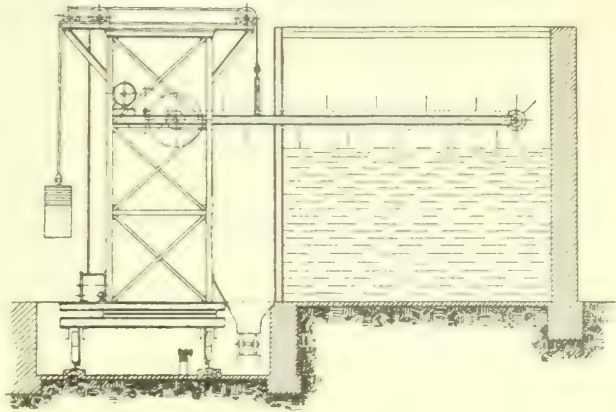


Abb. 66. Kellerentleerung der ANGLO-CONTINENTALEN GUANO-WERKE.

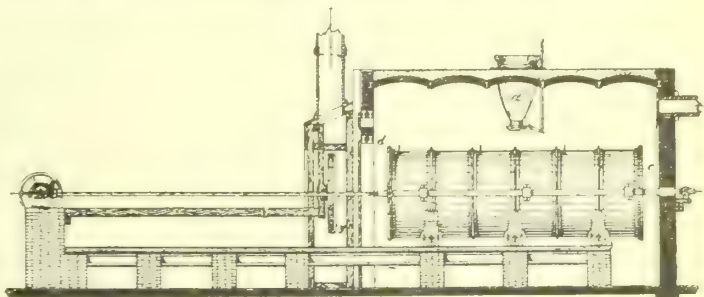


Abb. 67. Kellerentleerung der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO.

3. Mechanische Kammerentleerung nach HÖVERMANN. Das HÖVERMANNSCHE Verfahren (Abb. 68) verlangt kreisrunde Kammern; passende 4eckige können durch Ausmauern der Ecken umgebaut werden. Die Aufstellung der Ventilations- und Aufschließenanlage geschieht in der bekannten Weise.

Durch die Mitte der Kammerdecke geht eine eiserne Welle, in deren oberen Teil ein spiralgiges Gewinde geschnitten ist und an deren unterem Ende, nach allen Seiten hin strahlenförmig, horizontale

eiserne Arme befestigt sind, die mit pflugartigen Schaufeln versehen sind. Die Schaufeln sind so angeordnet, daß sie die Ware spiralförmig auf der Oberfläche des Superphosphatblocks bis zum Auslauf befördern. Während der Füllung befindet sich das Ausräumungswerk hoch in der Kammer, so daß es von der höchsten Füllung nicht erreicht wird. Dies ist jedoch ein Nachteil, da während des Aufschlusses alle Teile der Einwirkung der heißen Aufschlußgase ausgesetzt sind. Das Ausräumungswerk wird durch Stirnräder in Verbindung mit einem konischen Wechselgetriebe derart in Bewegung gesetzt, daß der Aufgang nach dem Entleeren schneller erfolgt, als der Niedergang beim Ausräumen. Die lange Spindel läuft außerhalb der Kammer in einer Führung. In der Kammerwand befindet sich in etwa 1 m Breite bis zur höchstmöglichen Füllung eine Öffnung, die während des Aufschlusses

durch ein verschiebbares Verschlußstück soweit über den Rand des Mauerwerks in die Kammer hineingeschoben wird, daß sich im Superphosphat ein Kanal abformt, durch welchen beim Ausräumen, nach Zurückstellen des Verschlußstücks, das Superphosphat herausfällt. Tritt der Apparat in Tätigkeit, so wird das Superphosphat in dünner Schicht vom Block abgeschabt. Es zerbröckelt dabei, und bei guter Ventilation findet reichliche Wasserverdunstung statt. Durch den Ausfallkanal gelangt das Material auf einen passenden Transporteur. Die Kammer ist beim Ausräumen vollständig nach außen abgeschlossen.

Der Apparat ist in den letzten Jahren noch verbessert worden. Der Ausräumer ist jetzt so konstruiert, daß er in das Superphosphat einen Trichter hineinschneidet, durch den das abgeschabte Superphosphat sofort hinabfällt (Abb. 69).

4. Mechanische Kammerentleerung nach WENK. Das Ausräumungswerk bei WENK ist ähnlich dem von KELLER (Abb. 66) auf einem fahrbaren Gestell montiert. Die Aufschlußkammer hat die Form eines liegenden Zylinders.

Die ganze Vorderwand ist während des Aufschlusses durch eine Holztür verschlossen, die vor dem Ausräumen entfernt wird. Als Verschluß nach unten dient ein am Boden in der Längsrichtung der Kammer laufendes Brett. Der Schneideapparat (Abb. 70) besteht aus 4 an einer horizontalen Welle befestigten rotierenden Armen, an denen spachtelförmig ausgebildete Messer befestigt sind. Die Messer sind mit Unterbrechungen an den Armen angebracht, u. zw. so, daß die Messer des einen

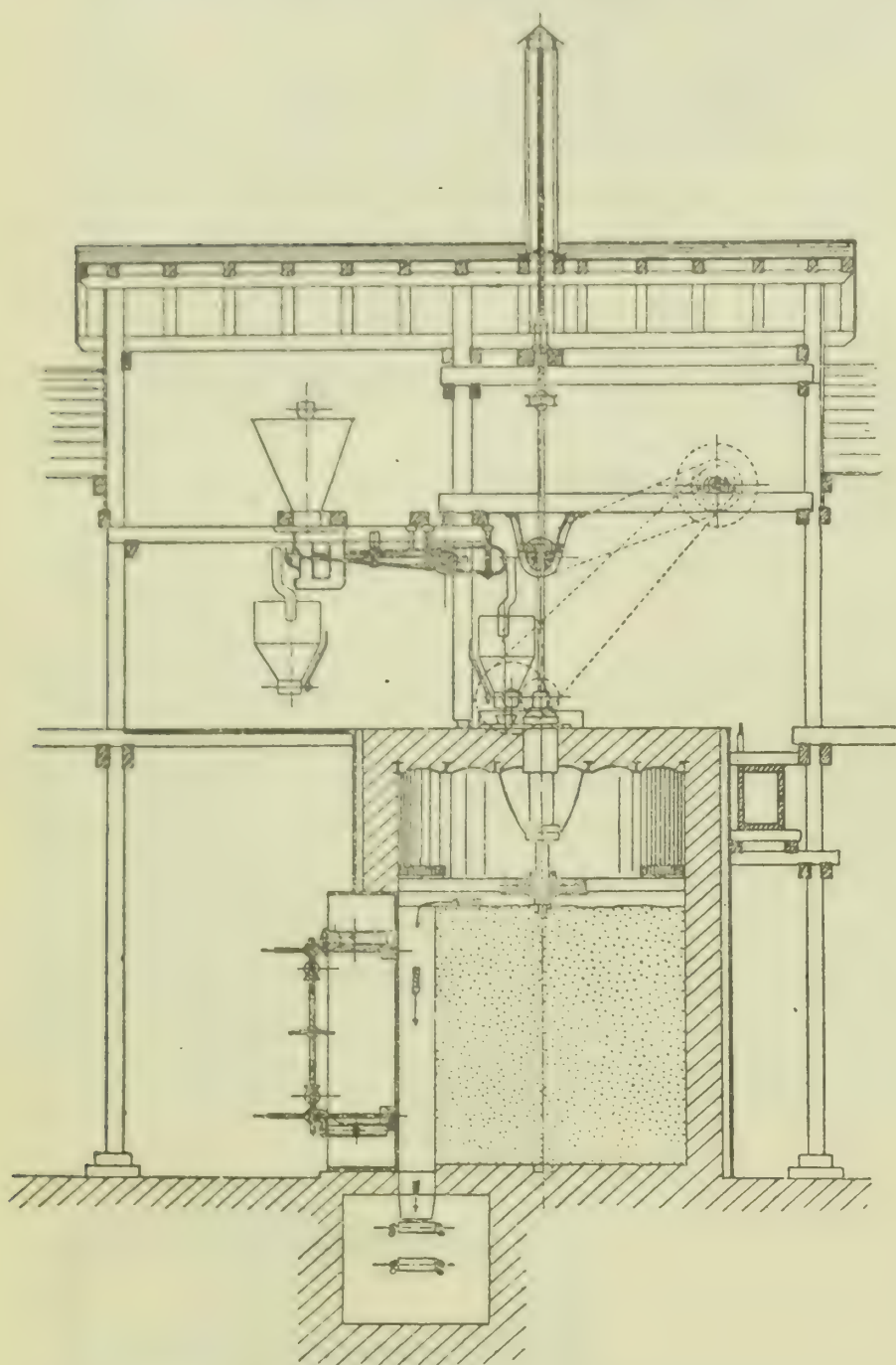


Abb. 68. Kellerentleerung nach HÖVERMANN.

Armes die Zwischenräume des vorhergehenden ausfüllen würden. Das Superphosphat wird in dünnen Schichten ähnlich wie bei dem MILCHSchen Verfahren an der ganzen Front abgeschnitten und fällt durch die Messer auf einen unter der Kammer angebrachten Transporteur. Das Ausräumungswerk wird durch einen auf dem fahrbaren Gestell angebrachten Motor angetrieben und schiebt sich mit der fortschreitenden Entleerung der Kammer in diese hinein. Nach Entleerung schaltet sich der Apparat selbsttätig um, mit größerer Geschwindigkeit fährt er wieder aus der Kammer heraus und kann dann bei einer weiteren, inzwischen gefüllten Kammer in Tätigkeit treten.

5. Mechanische Kammerentleerung nach BESKOW-EKEDAHN und BESKOW (Abb. 71).

Das BESKOW-EKEDAHN-Verfahren verlangt eine kreisrunde oder kreissektorförmige Kammer, die durch hölzerne Vertikalwände in 2 oder mehrere Abteilungen geteilt werden kann. Die Ausräumungsvorrichtung wird durch eine außerhalb des Superphosphatblocks befindliche vertikale Welle drehbar angeordnet, so daß sie sich durch Drehung um diese Welle durch die Kammer hindurchführen läßt. An der ungefähr im Mittelpunkt der Kammer angebrachten Welle ist ein Arm befestigt, der eine zweckmäßige Bagger- oder Schaufelvorrichtung trägt. Die Baggeranlage besteht aus gebogenen, vertikal angeordneten Schaufeln, die an dem Umkreis einer drehbaren Trommel befestigt sind. Die

Trommel wird von dem an der Hauptwelle befestigten Arm getragen. Durch Drehung der Welle kann der Arm nebst Trommel von draußen in die Kammer hinein oder auch durch die Kammer hindurchgeführt werden, so daß die Trommel über den ganzen Boden der Kammer hinweg bewegt werden kann. Die Trommel wird durch einen auf dem Arm befestigten Motor in Umdrehung gesetzt. Die Entleerung der Kammer geschieht so, daß nach Entfernung der Tür und Herausnehmen der Zwischenwände der Ausräumer, während er sich langsam um seine Achse dreht, sich in die Kammer hineinbewegt und das Superphosphat in dünnen Schichten abschneidet. Die Länge der Messer entspricht der Höhe des Superphosphatblocks. Die Baggerwerkzeuge transportieren das Superphosphat gleichzeitig zu einem im Mittelpunkt der Kammer angeordneten offenen Kanal, durch welchen es auf eine passende Transportvorrichtung fällt. Ist die Kammer entleert, wird die Trommel durch Drehung der Welle aus der Kammer geschwungen, die Zwischenwände aufs neue eingesetzt, und die Wiederfüllung kann beginnen.

Nach dem BESKOW-Verfahren (Abb. 72) wird derselbe Ausräumer verwendet; jedoch bewegt sich dieser nicht in die Kammer hinein, sondern der Superphosphatblock, der eine kubische Form hat und auf einem Wagen ruht, wird gegen das Baggerwerk bewegt. Die Kammern erhalten vorteilhaft eine langgestreckte Form; die Seitenwände sind so eingerichtet, daß sie nach dem Erstarren des Superphosphats leicht vom Block gelöst werden können.

6. Kammerentleerung der SVENSKA A.-G. (Abb. 73).

Die Kammer hat eine 4eckige Form und verjüngt sich nach hinten. Die ganze Vorderwand ist durch eine Holztür verschlossen, die vor dem Entleeren in ihrer ganzen Breite zweckmäßig durch Hochziehen entfernt wird. Die Hinterwand der Kammer besteht aus einem eisernen Stempel, der mittels eines Getriebes nach vorn gedrückt werden kann. Das Prinzip des SVENSKA-Systems beruht darauf, daß der ganze Superphosphatblock ohne Verwendung eines Wagens durch den Stempel nach vorn gegen eine Schneidevorrichtung geschoben wird. Die konische Form der Kammer erleichtert das Loslösen des Superphosphats von den Kammerwänden. Die Schneidevorrichtung besteht aus horizontalen Drähten, die das Superphosphat in dem Maße, wie der ganze Block nach vorn geschoben wird, von unten nach oben in dünnen Schichten abschneiden. Das Superphosphat fällt unmittelbar in eine quer vor der Kammer angebrachte Transportvorrichtung. An Stelle der Drähte verwendet man neuerdings eine Maschine, die das Superphosphat in Brocken lostrennt. Diese Bröckelmaschine besteht aus einer Anzahl schräg gestellter Zahnräder, die auf einer horizontalen Welle angebracht sind. Beim Hochgehen des rotierenden Apparats brechen die Zähne das Superphosphat in Brocken los. Durch das Vorwärtsdrängen des ganzen Superphosphatblocks sollte man eine Verschmierung der Ware erwarten, sie tritt jedoch nur in geringem Maße durch die Reibung mit dem Kammerboden ein (Ch. Ztg. 1912, 420).

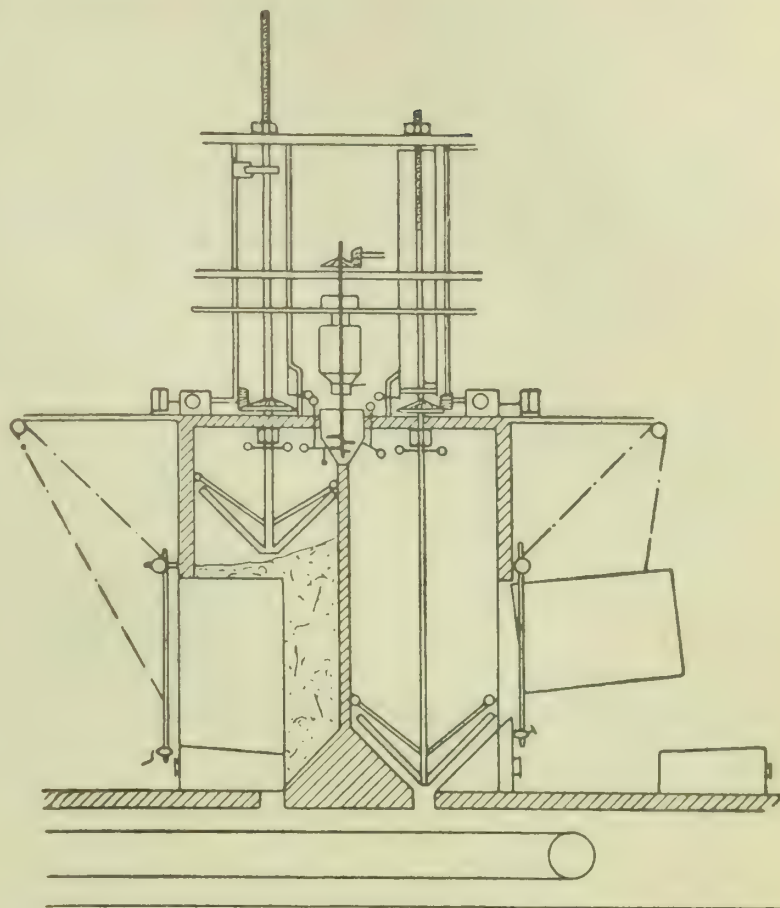


Abb. 69. Mechanische Kellerentleerung nach HÖVERMANN.

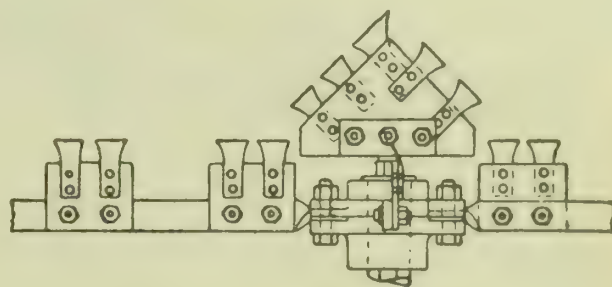


Abb. 70. Schneideapparat nach WENK.

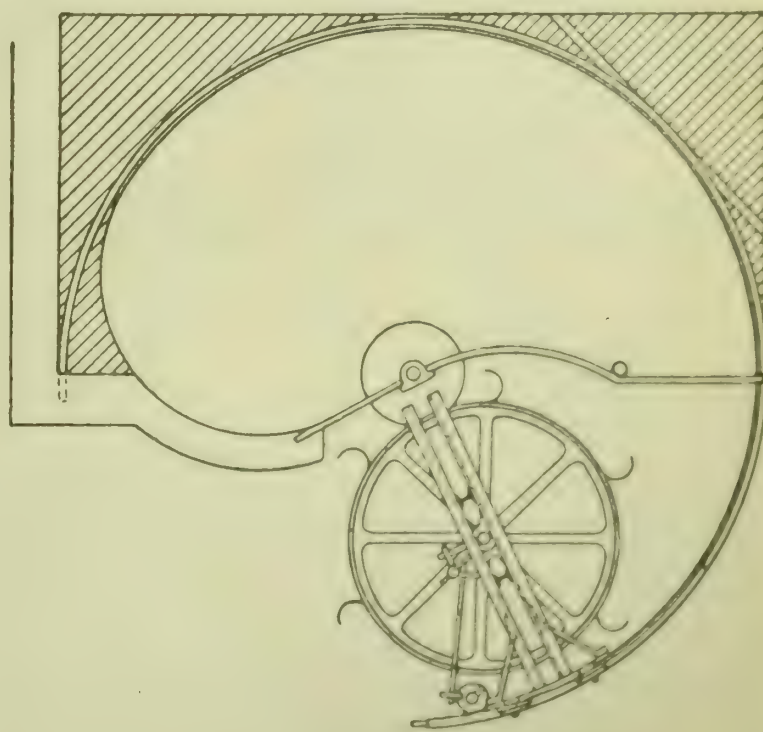


Abb. 71. Mechanische Kellerentleerung nach BESKOW-ÉKEDAHL.

Der Grundrißplan einer modernen Superphosphatfabrik wird durch die Abb. 74 veranschaulicht.

Wirkung und Anwendung. Das Superphosphat eignet sich besonders für die besseren und schweren Böden, dagegen hat man auf sauren Moorböden und teilweise auch auf Wiesen mit Thomasmehl und Knochenmehl, die die Phosphorsäure in schwerlöslicher Form enthalten, bessere Resultate erzielt. Wegen der Leichtlöslichkeit der im Superphosphat enthaltenen Phosphorsäure eignet sich dieses besonders für schnellwachsende Pflanzen, die ein starkes Bedürfnis für leichtaufnehmbare Phosphor-

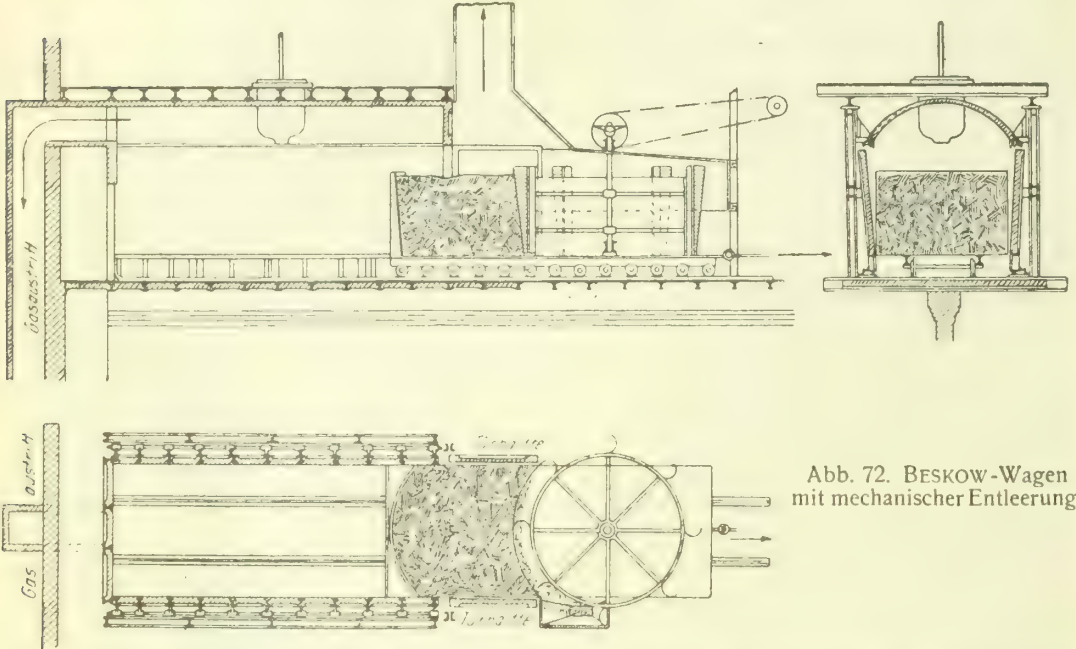


Abb. 72. BESKOW-Wagen mit mechanischer Entleerung.

säure haben. Namentlich die Rübe ist für eine Superphosphatdüngung sehr dankbar, und hier empfiehlt sich eine solche sowohl auf besseren, als auch auf leichten Böden. Aber auch unsere anderen Kulturpflanzen und namentlich auch die Halmgewächse, sowohl Winterung als auch Sommerung, nutzen eine Düngung mit leichtlöslicher Phosphorsäure sehr gut aus. Die früher vielfach verbreitete Ansicht, daß die wasserlösliche Phosphorsäure mit den im Boden befindlichen

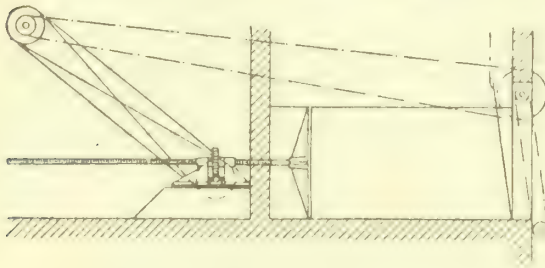


Abb. 73. Mechanische Kellerentleerung SVENSKA.

Superphosphat bzw. Ammoniumsüperphosphat zu geben. Auch mit dieser Art der Düngung sind sehr gute Resultate erzielt worden.

Analytisches. Das fertige Superphosphat wird in Deutschland nach seinem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure gehandelt. Die Bestimmung erfolgt in allen Fällen nach der Citratmethode. 20 g Superphosphat werden mit 1000 *ccm* Wasser ¹/₂ Stunde lang ausgeschüttelt. In 50 *ccm* des Filtrats = 1 g Substanz entsprechend wird die Phosphorsäure mit citrathaltiger Magnesialösung niederschlagen und aus dem gewogenen Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, die Phosphorsäure, P_2O_5 , berechnet.

Nur in seltenen Fällen erweist es sich als nötig, auch eine Bestimmung der Gesamtposphorsäure auszuführen, um aus der Differenz zwischen Total- und wasserlöslicher Phosphorsäure die unlösliche Phosphorsäure berechnen zu können. Wird im Superphosphat die Bestimmung der Gesamtposphorsäure ausgeführt, so erfolgt der Aufschluß in der auf S. 229 für Rohphosphate angegebenen Weise, nur kann im Filtrat die Phosphorsäure sowohl nach der Molybdän-, als auch nach der Citratmethode bestimmt werden. In manchen Ländern, z. B. Belgien, werden die Superphosphate

Kalk-, Magnesia-, Eisen- und Tonerdeverbindungen in eine unlösliche Form übergeht, ist heute längst überholt. Durch mehrfache Düngungsversuche namhafter Agrikulturchemiker ist einwandfrei nachgewiesen worden, daß sich in Böden, die genügende Mengen kohlen-sauren Kalk enthalten, aus dem Superphosphat Dicalciumphosphat bildet, so daß die Phosphorsäure des Superphosphats viele Jahre lang wirksam bleibt.

Seit einer Reihe von Jahren ist man dazu übergegangen, Saaten, die schlecht durch den Winter gekommen sind, im Frühjahr noch eine Kopfdüngung mit

nach ihrem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure bewertet, welche Methode auf das beim Lagern infolge des Eisen- und Tonerdegehalts der Phosphate eintretende Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure Rücksicht nimmt. Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgt nach der PETERMANNschen Methode (Methodes suivies dans l'analyse des matières fertilisantes, publiées par A. PETER-

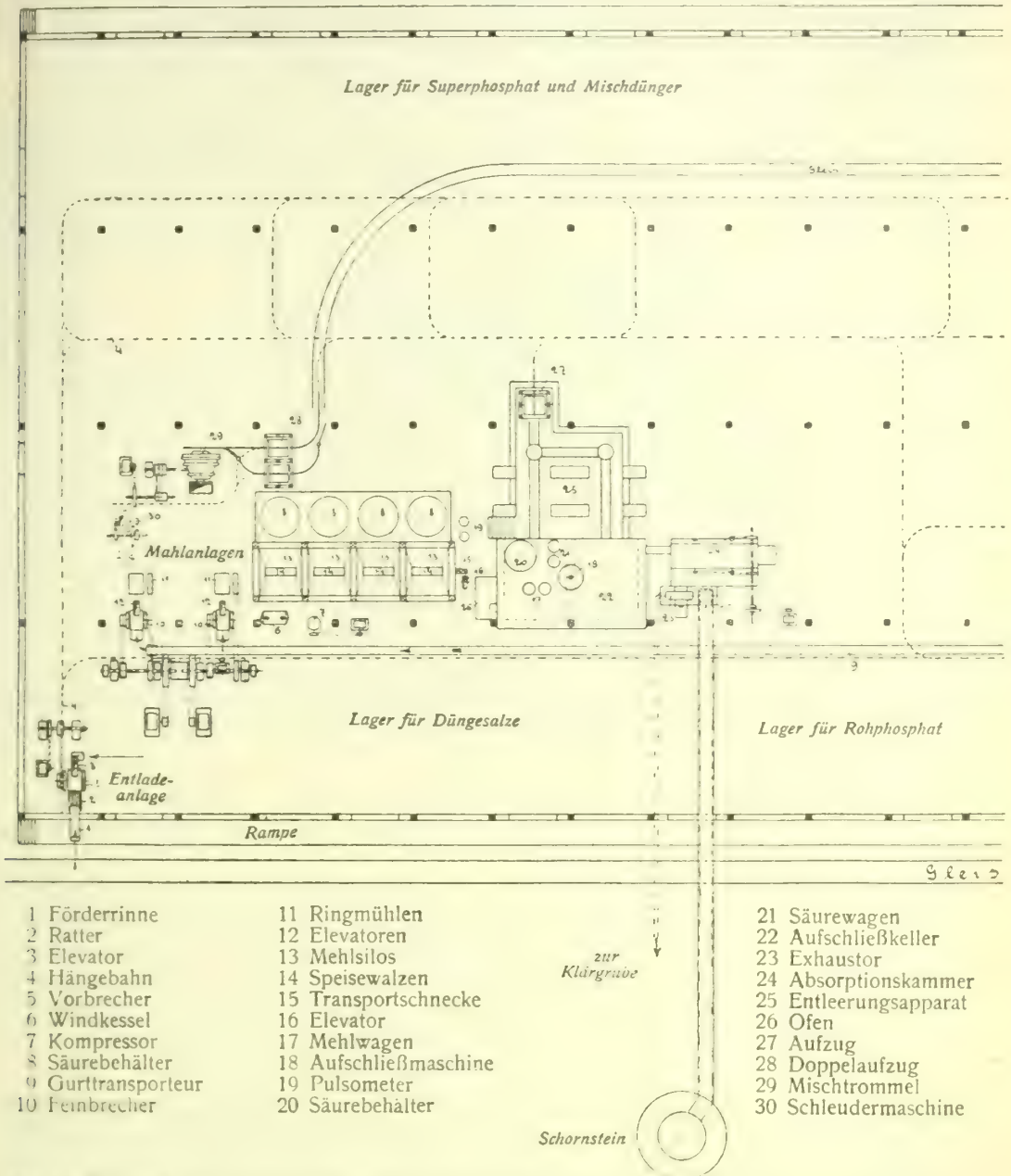


Abb. 74. Grundriß einer Superphosphatfabrik der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß a. Rh.

MANN, Gembloux 1897), die darauf beruht, daß man die Phosphorsäure durch eine schwach ammoniakalische Ammonicitratlösung in Lösung bringt.

In Deutschland ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten kaum üblich.

Für die Maschinenstreuhaftigkeit der Superphosphate ist ihr Gehalt an Feuchtigkeit und an freier Phosphorsäure von Bedeutung, wengleich diese Untersuchungen auch nicht bei jeder Superphosphatprobe ausgeführt zu werden brauchen.

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt:

a) nach der konventionellen Methode, indem man 10 g Superphosphat 3 Stunden lang bei ca. 100° im Wägegläschen trocknet;

b) nach der Methode von L. SCHUCHT, nach der aber nur das hygroskopische Wasser in Superphosphaten gefunden wird. Beim Arbeiten nach dieser Methode werden 2 g Substanz in einer Glasschale mit ca. 20 cm absolutem Alkohol versetzt und nach dem feinen Zerreiben 1 Stunde lang stehen gelassen. Dann dekantiert man auf ein mit absolutem Alkohol und Äther gewaschenes, bei 40° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und schließlich mit Äther. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Desgleichen wird das Filter mit der Substanz im Trockenschrank bei 40° getrocknet und gewogen. Angewendete Substanz abzüglich des durch diese beiden Wägungen ermittelten Gewichts ergibt den Gehalt an hygroskopischem Wasser.

Die Bestimmung der freien Säure erfolgt entweder:

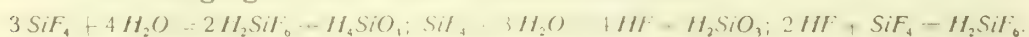
a) nach der Titrimethode, wobei 50 cm des wässerigen Superphosphatauszugs mit Wasser auf etwa 300 cm verdünnt und unter Zusatz von 3 Tropfen Methylorange oder Methylorange-Indigo (KIRSCHNICK, *Ch. Ztg.* 1907, 960) mit $n/2$ -Natronlauge titriert werden, oder

b) nach der Alkoholmethode. Beim Arbeiten nach dieser Methode schüttelt man 5 g Superphosphat mit 250 cm absolutem Alkohol aus und verdampft von dem Filtrat 50 cm = 1 g Substanz auf dem Wasserbad. Den Rückstand nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert und titriert die Lösung unter Verwendung von 3 Tropfen Methylorange als Indicator mit $n/2$ -Natronlauge.

Die Nutzbarmachung der Aufschlußgase.

Ein Nebenprodukt der Superphosphatfabrikation ist Kieselfluornatrium.

Von großer Bedeutung für die Superphosphatindustrie ist eine gut funktionierende Anlage für die Absorption der fluorhaltigen Aufschlußgase. In früheren Jahren begnügte sich eine große Anzahl Werke damit, die sauren Wasser nach oberflächlicher Absorption mit Kalk zu neutralisieren und dann weglaufen zu lassen. Die sich häufenden Klagen der Anlieger, Flurschädenprozesse, die immer höher werdenden Ansprüche der Gewerbepolizei sowie das Interesse der Fabrikanten, die in der Fabrik beschäftigten Personen von der Einwirkung der schädlichen Gase zu befreien, wie auch durch größere Ausnutzung der Aufschlußgase die Fabrikation des aus den Absorptionsgewässern gewonnenen Kieselfluornatriums so rentabel wie möglich zu gestalten, waren die Gründe, weshalb man größere Sorgfalt auf die Absorptionsanlage verwendete. Heute ist diese so weit vervollkommen, als es technisch nur möglich ist. Die alten, mit Reisig gefüllten Absorptionstürme, die nur unvollkommen wirkten und die Ventilation behinderten, sind heute durch modern eingerichtete Kondensations- und Absorptionskammern ersetzt. Mittels eines Ventilators werden die Aufschlußgase, die aus Kieselfluorwasserstoffsäure, Flußsäure, Fluorsilicium, Jod, Jodwasserstoff, Kohlensäure, Wasser und anderen kleinen Beimengungen bestehen, aus der Aufschlußkammer abgesaugt und durch einen weiten Holzkanal in die dicht neben den Kammern liegende Absorptionsanlage gedrückt. Die Anlage besteht aus mehreren, aus recht harzigem Holz hergestellten, mit Zwischenwänden versehenen Kammern oder Türmen. Eine intensive Berieselung mit Wasser, besser Einspritzung von durch Düsen feinst verteiltem Wasser, sorgt für die Absorption der zum größten Teil in der Anlage gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure.



Die Größe und Anzahl der Reaktionsbehälter ist so einzurichten, daß die aus dem letzten entweichenden Gase eine Belästigung der Anlieger und Flurschäden nicht mehr herbeiführen können. Durch einen unterirdischen Kanal werden die Endgase durch den Fabrikschornstein in die Luft geführt. Man stellt die Berieselung zweckmäßig so ein, daß die ablaufende Säure etwa 10° *Bé.* stark ist. Dies ist die für die Verarbeitung auf Kieselfluornatrium günstigste Konzentration. Um diese Stärke der Säure zu erhalten, wird in vielen Fabriken die zu schwache Säure der Berieselungstürme zur Anreicherung mittels Membranpumpen oder Steinzeugpumpen auf die Absorptionsanlage so lange zurückgepumpt und wieder zur Berieselung benutzt, bis sie die

gewünschte Stärke hat. Andere Fabriken arbeiten getrennt mit Kondensations- und Absorptionsanlage. Die aus der ersteren mit einer Stärke bis 30° *Bé* ablaufende Säure wird dann zur Verstärkung der aus der Absorptionsanlage kommenden schwachen Säure benutzt. Es muß große Sorgfalt darauf verwendet werden, daß die sich im ganzen System vom Aufschlußkeller bis zur Endkammer in großen Mengen abscheidende Kieselsäure mit der ablaufenden Säure in die Sammelbottiche gespült wird, da sonst Verstopfungen eintreten. Trotzdem ist es nötig, die ganze Anlage von Zeit zu Zeit zu reinigen. Um den Abfluß zu erleichtern, ist es zweckmäßig, alle Kanäle, Kammern und Türme mit geneigten Böden anzulegen.

Seit wenigen Jahren werden nach System PAUL KESTNER (D. R. P. 207153) durch RICHARD FORSTER, Berlin, sog. Intensiv-Absorptionsanlagen (Abb. 75) gebaut, die sich gut bewährt haben. Diese beanspruchen sehr geringen Raum und lassen

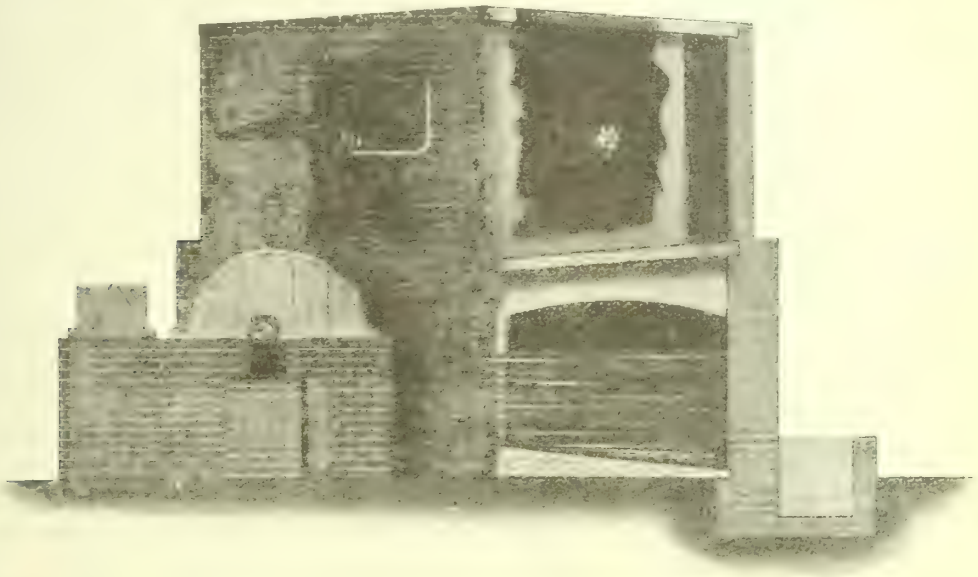


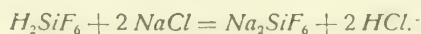
Abb. 75. Intensiv-Absorptionsanlage System P. KESTNER mit Zentrifugal- und Turbo-Atomisator.

sich deshalb überall leicht einbauen. Die Aufschlußgase werden bei diesen Anlagen durch den am Ende der Anlage befindlichen Turbo-Atomisator unvermittelt in eine gemauerte, kombinierte Kondensations- und Absorptionsvorrichtung gesaugt, die aus 2 sehr schmalen Kammern besteht, in denen je 2 Zentrifugal-Atomisatoren hintereinander angeordnet sind, in welchen die Gase abgekühlt werden. Hierauf gelangen sie in den Turbo-Atomisator, woselbst die Absorption stattfindet.

Die Zentrifugal-Atomisatoren (Abb. 76) bestehen aus einer kleinen, fächerartig ausgebildeten, rotierenden Scheibe, auf die durch ein 1,5zölliges Rohr Wasser oder dünne Säure unter gewöhnlichem Leitungsdruck aufgegeben wird. Die rasche Rotation sowie die besondere Konstruktion der Scheibe ergeben eine vollkommene Zerstäubung des Wassers zu feinem Nebel, der die Kammern ganz ausfüllt. Der Wasserverbrauch beträgt für Apparat und Stunde 1200 l, kann aber auf 1500 l gesteigert werden. Die Apparate sollen eine fast völlige Reinigung der Gase bewirken, so daß die Endgase durch einen Holzkamin über Dach direkt ins Freie geführt werden dürfen.

Der Turbo-Atomisator (Abb. 77) ist eine Art Ventilator mit besonderer Schaufelkonstruktion, der gleichzeitig als Schlufreiniger dient. Durch eine in der Mitte des Schaufelrades angeordnete Fäehscheibe wird Wasser zugeführt und durch diese zerstäubt. Die feinen Wasserteilchen prallen auf die Schaufelräder auf, laufen an ihnen entlang und bilden am Ende einer jeden Schaufel einen dünnen Wasserschleier, durch welchen die Gase hindurchgedrückt werden. Der Kraftverbrauch beträgt für den Zentrifugal-Atomisator 0,5 PS und für den Turbo-Atomisator 4 PS.

Die abfließende Säure jeder Anlage läuft am besten über ein SteinfILTER in einen Sammelbottich und wird von hier aus nach Einstellung auf 10^0 Bé. in den Fällbottich abgelassen. Der auf dem Filter abgesetzte Schlamm wird durch eine Zentrifuge gegeben. Ist kein SteinfILTER vorgesehen, so wird das Gemisch von Schlamm und Säure zentrifugiert. Die Anwendung von eisernen oder hölzernen Filterpressen nimmt immer mehr ab. Im Fällbottich wird die Säure unter Umrühren mit dem $1\frac{1}{2}$ –2fachen der theoretisch nötigen Menge gesättigter Kochsalzlösung versetzt.



Nach dem Absitzenlassen wird die überstehende dünne Salzsäure abgelassen und der weiße, gelatinöse, schwere Niederschlag abgespült, mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit höchstens noch 2^0 Bé. stark ist, zentrifugiert, getrocknet und gemahlen. Das Mahlen und Darren geschieht sehr vorteilhaft in einer runden Dampf- oder Heißluftdarre, in der an einer durch die Mitte gehenden vertikalen Welle abwechselnd

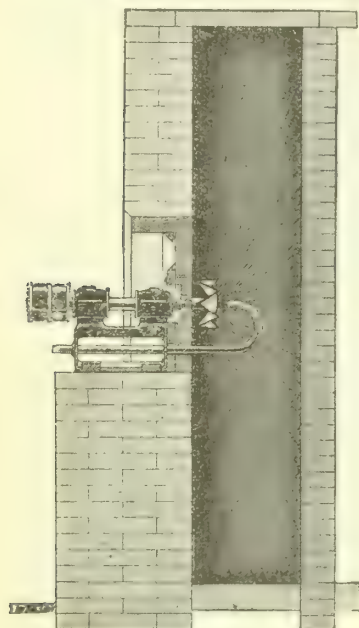


Abb. 76. Zentrifugal-Atomisator
System P. KESTNER.

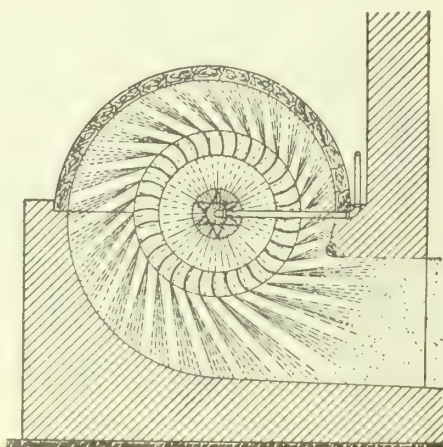


Abb. 77. Turbo-Atomisator
System P. KESTNER.

Rührarme zum Wenden des Salzes und Walzen zum Mahlen befestigt sind. Um beim Verarbeiten der Säure ein Heben der ziemlich beträchtlichen Flüssigkeitsmengen für die verschiedenen Operationen zu vermeiden, richtet man die Anlage zweckmäßig in Etagenform ein,

so daß die Flüssigkeit stets von einem höher stehenden Behälter nach dem folgenden abfließen kann.

Das fertige Kieselfluornatrium soll rein weiß sein und mindestens 98% Na_2SiF_6 enthalten. Als Verunreinigungen kommen Kochsalz, Kieselsäure und Wasser in Betracht. Das Kieselfluornatrium findet weitgehende Verwendung zur Herstellung von künstlichem Kryolith, ferner in der Emaille- und Milchglasfabrikation als Ersatz für Zinnoxid, in der Keramik zur Herstellung von Heißgußporzellan, sowie neuerdings in der Stahlbereitung. Auch die Kieselfluorwasserstoffsäure wird mannigfach benutzt, so bei der elektrolytischen Bleifällung, als Desinfektionsmittel und zur Entfernung des Kalkes aus Häuten. Die Ausbeute an Kieselfluornatrium ist natürlich in erster Linie von der Zusammensetzung der Phosphate, dann aber auch von der Güte der Anlage abhängig und schließlich auch von der Temperatur der zum Aufschluß benutzten Säure. Neben der Menge des beim Aufschluß zersetzten Calciumfluorids ist das im Phosphat vorhandene Verhältnis von Fluor zu Kieselsäure mitbestimmend. Das D. R. P. 188651 der RÜTGERSWERKE A.-G., Berlin, verlangt zur Erhöhung der Ausbeute einen Zusatz von Fluor- oder Siliciummaterial. Da dadurch der Aufschluß und die Qualität

des Superphosphats jedoch beeinträchtigt würden, dürfte das Verfahren wohl kaum Anwendung finden. Dagegen spricht auch sehr der Umstand, daß überhaupt keine volle Ausnutzung der gegebenen fluorsiliciumhaltigen Zuschläge möglich ist. Wie bekannt, kann das in den Phosphaten vorhandene Fluor nur etwa zur Hälfte auf Na_2SiF_6 verarbeitet werden. Zum Teil bleibt es unzersetzt, zum Teil wird es als SiF_4 bzw. H_2SiF_6 vom Superphosphat mechanisch festgehalten.

Analytisches. Der Handel sieht für die Bestimmung des Gehalts an Kieselfluornatrium die Methoden LAX und DRAWE vor. Während nach der Vorschrift von LAX 3 g Kieselfluornatrium in einem $\frac{1}{2}$ -l-Kolben in zunächst 400 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst, die Lösung sofort auf annähernd 500 ccm und nach dem vollständigen Erkalten auf genau 500 ccm aufgefüllt wird, schreibt DRAWE vor, daß nur 2,5 g Kieselfluornatrium im 500 ccm-Kolben im Wasserbad gelöst werden und die Lösung nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt wird. In beiden Fällen werden 100 ccm = 0,6 bzw. 0,5 g Substanz unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{n}{4}$ -Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung titriert. 1 ccm $\frac{n}{4}$ -Natronlauge entspricht 0,01177 g Na_2SiF_6 .

Für die Verarbeitung des Kieselfluornatriums in der Emaille- und Glasfabrikation erweist sich hauptsächlich auch die Bestimmung des Gehalts an Chlor, Feuchtigkeit, freier Säure und Unlöslichem als notwendig. Die Bestimmung des Chlorgehalts erfolgt nach den bekannten Methoden durch Titration mit Silberlösung. Um den Gehalt an freier Säure zu bestimmen, werden 3 g Kieselfluornatrium in einer Porzellanschale mit Methylorange befeuchtet und direkt mit $\frac{n}{4}$ -Natronlauge titriert. Das Resultat wird auf freie HCl berechnet. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5–10 g Substanz bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ein etwa vorher gefundener Gehalt an freier Säure ist hierbei in Abzug zu bringen. Zur Feststellung des Gehalts an Unlöslichem lost man 2 g Substanz durch Kochen mit 200 ccm Wasser. Den Rückstand sammelt man auf einem gewogenen Filter oder in einem Neubauerziegel und trocknet ihn bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

b) Mischdünger.

Große Mengen Superphosphat werden zu Mischdünger verarbeitet. Besonders die Ammoniak-Superphosphatmischungen sind sehr beliebt, und ihr Verbrauch nimmt von Jahr zu Jahr zu. Die früher viel benutzten Spezialmischungen mit Salpeter, Kalisalzen und organischen Stickstoffdüngern, wie Horn-, Blut-, Leder-, Fisch-, Knochen-, Fleischmehl u. s. w., werden seltener verlangt, und der Landmann kommt heute mit wenigen Ammoniak-Superphosphatmischungen aus. Als Kartoffeldünger werden noch Kali-Ammoniak-Superphosphate, als Wiesendünger Kali-Superphosphate und für Rüben Ammoniak-Salpeter-Superphosphate verlangt. Im übrigen werden neben den gangbarsten Sorten von Ammoniak-Superphosphaten, gemischt in den Verhältnissen 9:9, 7:9, 6:12, 5:10, 5:13, 3:15 u. s. w., Kalisalze, Salpeter, Luftstickstoffdünger und organische Düngemittel getrennt davon gegeben.

Die Herstellung der Mischdünger geschieht noch teilweise durch Handbetrieb, vielfach jedoch vermittels der sehr verbesserten Desintegratoren (Bd. I, 627, Abb. 202) mit Siebanlage. Als vor wenigen Jahren das schwefelsaure Ammoniak fast immer mit 2,5–3,5 % Feuchtigkeit und 1–1,5 % freier Säure auf den Markt gebracht wurde wurde es vielfach zur Erzielung einer trockenen Mischware gedarrt. Seitdem jedoch die Ammoniakkonsumenten großen Wert auf eine möglichst hochprozentige, fast neutrale und getrocknete Ware legen, sind die Verhältnisse für die Herstellung von Ammoniak-Mischdüngern viel günstiger geworden. Die Güte der Mischungen wird sehr verbessert, wenn man beim Mischen 2–3 % eines leicht aufschließbaren Phosphatmehls, das gleichzeitig trocknet und neutralisiert, zusetzt. Hält man sich für die Mischungen noch ein extrafeines, trockenes, gut abgelagertes Superphosphat auf Lager, so kann man mit Sicherheit auf schöne, trockene, maschinenstreu-fähige Ware rechnen. Das frische Mischsuperphosphat läßt man mindestens 4 Wochen auf Lager ruhen und verarbeitet es dann von neuem mit dem Siebdesintegrator. Hierauf bleibt es bis zum Versand auf Lager liegen. Will man ein übriges tun, so werden die Mischungen beim Sacken nochmals geschleudert und gesiebt.

Die Mischungen von schwefelsaurem Ammoniak mit Superphosphat zeigen eigentümliche Erscheinungen. Sie geraten auf Lager unter Erwärmung ins Schwitzen und werden käsig. Nach einiger Zeit werden sie wieder trocken, und infolge von Vergipsung bindet die ganze Masse ab. Dieses Abbinden kann so weit gehen, daß der ganze Berg zu einem harten Block erstarrt, der nur mit großer Mühe zu verarbeiten ist. Um die Arbeit zu erleichtern, werden heute vielfach Sicherheitssprengstoffe zum Sprengen benutzt.

Beim Abbinden verlaufen folgende Umsetzungen:

1. $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
2. $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
4. $2\text{FeH}_2(\text{PO}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
5. $2\text{AlH}_2(\text{PO}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Die Gleichungen 4 und 5 zeigen, warum man Superphosphate, bei denen man einen Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure erwarten kann, möglichst schnell zu Ammoniak-Superphosphaten verarbeiten soll.

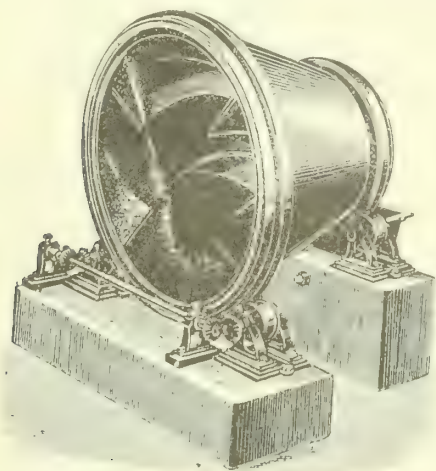


Abb. 78. Mischmaschine von RAPS.

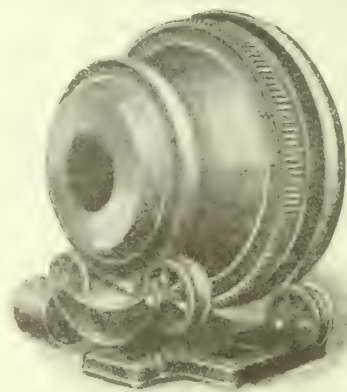


Abb. 79. Mischmaschine der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. m. b. H., Neuß a. Rh.

Von vielen Maschinen, die neben dem Desintegrator für die Herstellung von Mischdüngern Verwendung finden, hat sich wohl am besten die von RAPS, Stolberg i. Rhld. (Abb. 78), bewährt.

Die Maschine besteht aus einer eisernen Trommel in Form eines abgestumpften Kegels. Die hintere, größere Wand ist vollkommen geschlossen, während die Vorderseite, durch welche die Aufgabe des Mischgutes und die Entleerung erfolgt, offen ist. Im Innern ist sie mit feststehenden, schraubenförmig verlaufenden Seitenwänden versehen. Der Antrieb erfolgt durch die Lagerrollen und ist so eingerichtet, daß die Umdrehungsrichtung der Trommel durch Umschaltung mit einem eisernen Handgriff geändert werden kann. Bei Drehung der Trommel nach einer Richtung wird das Mischgut beständig nach hinten an die geschlossene Wand gedrängt und in kurzer Zeit innig gemischt. Wird dann die Drehungsrichtung geändert, so wird das Material durch die Forderorgane nach der Eintragsöffnung zurückgeschafft und die Trommel in 2–3 Minuten entleert. Die Maschine ist für periodischen Betrieb eingerichtet; in 10 Stunden lassen sich bis zu 100 t mit ihr verarbeiten.

Abb. 79 bringt die Mischmaschine der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. m. b. H., Neuß a. Rh., die auf demselben Prinzip aufgebaut ist.

Eine ganze Anzahl ähnlicher Maschinen, meistens amerikanischer, sind inzwischen auf dem Markt erschienen. Alle sind so konstruiert, daß an den Wänden großer Trommeln Schaufeln befestigt sind, die bei Drehung der Trommel um die horizontale Achse das Mischgut durcheinanderwerfen. Eine andere Maschine zur Herstellung von Mischdüngern ist von WILH. GROSSE, Köthen, konstruiert. Diese

„Ammoniak-Superphosphat-Mühle“ besteht aus einer Art Kugelmühle mit Siebeinrichtung. Die Siebe werden durch eine patentierte Ballsiebeinrichtung durch Gummikugeln mit Bleikern reingehalten. Das zu mischende Material muß jedoch gut trocken sein.

Wirkung und Anwendung. Im Ammoniak-Superphosphat werden dem Boden die beiden Pflanzennährstoffe Phosphorsäure und Stickstoff, u. zw. in sehr inniger Mischung zugeführt. Die Anwendung des Ammoniak-Superphosphats ist daher zunächst sehr bequem; ferner ist sie aber auch deshalb zu empfehlen, weil in der Mischung mit Superphosphat relativ wenig Ammoniak im Boden verloren geht, da es durch das saure Phosphat gebunden wird. Hinsichtlich der Wirkung und der Anwendung für die einzelnen Arten der Kulturgewächse gilt das beim Superphosphat Gesagte. Namentlich hat man mit einer Mischung von Superphosphat und schwefelsaurem Ammoniak im Verhältnis 1 : 1 als Kopfdünger bei schlecht überwintertem Roggen sehr gute Resultate erzielt.

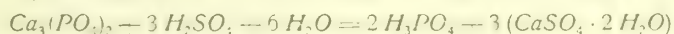
Analytisches. Die Ermittlung des Gehalts der verschiedenen Mischdünger an Pflanzennährstoffen richtet sich vollständig nach ihrer jeweiligen Zusammensetzung. Die hierfür gebräuchlichen Methoden sind bei den einzelnen Düngemitteln ausführlich angegeben. Es erübrigt sich daher, diese auch hier nochmals anzuführen. Lediglich die Bestimmung des Kaliums im Kali- und Kali-Ammoniak-Superphosphat soll hier näher angegeben werden, da dabei eine vorherige Abscheidung der Phosphorsäure erforderlich ist.

20 g des betreffenden Mischdüngers werden 2mal mit etwa 150 ccm Wasser ausgekocht und nach dem Erkalten die Lösung auf 1000 ccm aufgefüllt und filtriert. 200 ccm des Filtrats erhitzt man zum Sieden, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium und fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Das abgekühlte Gemisch bringt man auf 400 ccm, schüttelt gut durch und filtriert. In 200 ccm des Filtrats entfernt man durch Kochen mit kohlensaurem Ammoniak das überschüssige Barium. Nach dem Erkalten füllt man wiederum auf 400 ccm auf, filtriert, dampft 200 ccm Filtrat in einer Platinschale zur Trockne ein, trocknet den Rückstand bei 130–150° und glüht schließlich den Schaleninhalt zur Vertreibung der Ammoniaksalze schwach. Den Rückstand, der 1 g der angewendeten Substanz entspricht, nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert die Lösung und wäscht das Filter aus. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, in einer innen schwarz oder blau glasierten Porzellanschale auf etwa 20 ccm eingedampft, mit ungefähr 8 ccm Überchlorsäure versetzt und auf dem Wasserbad so lange eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und weißer Nebel von Überchlorsäure aufsteigen. Der erhaltene Niederschlag in der Schale wird mit etwa 20 ccm 96%igem Alkohol, der 1 Vol.-% Überchlorsäure enthält, übergossen, fein zerrieben, durch Dekantation weiter gereinigt und schließlich auf gewogenem Filter oder auf einem Neubauertiegel gesammelt. Zum Schluß spritzt man das Filter bzw. den Tiegel einige Male mit reinem Alkohol ab, trocknet und wägt als Kaliumperchlorat, $KClO_4$, das auf reines Kali, K_2O , umgerechnet wird.

c) Doppelsuperphosphat und andere hochprozentige phosphorsaure Salze.

Die Herstellung von Doppelsuperphosphat hatte vor Jahrzehnten, als die heutigen hochprozentigen Phosphate noch nicht bekannt waren, eine ziemliche Bedeutung. Viele Jahre wurde die Fabrikation nur von wenigen Werken ausgeübt. Seit kurzem ist sie jedoch wieder in größerem Maßstab aufgenommen worden, und heute wird das Doppelsuperphosphat, besonders im Ausland, in einer Anzahl ganz modern eingerichteter Fabriken in vielen tausend t jährlich hergestellt. Die Fabrikation beruht darauf, daß aus niedrigprozentigen Phosphaten mit verdünnter Schwefelsäure freie Phosphorsäure hergestellt wird, die man dann an Stelle von Schwefelsäure auf möglichst hochprozentige Phosphate einwirken läßt. Man erhält so ein sehr hochprozentiges Superphosphat.

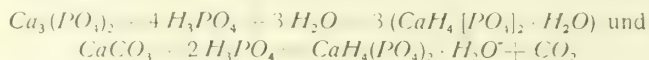
In hölzernen, mit Rührwerk versehenen Bottichen läßt man die nach der Gleichung



berechnete Menge Schwefelsäure von 15–20° Bé. zu der darin befindlichen Charge feinstgemahlenem Phosphat in der Kälte unter fortwährendem Rühren langsam zufließen und einwirken, bis eine filtrierte Probe mit Chlorbariumlösung und Salzsäure nur noch schwache Schwefelsäurereaktion zeigt. Je minderwertiger das Phosphat ist, umso schwächere Schwefelsäure muß man verwenden, damit nur die Calciumphosphate, nicht aber die Eisen- und Aluminiumverbindungen in Lösung gehen. Ist der Lösungsprozeß zu Ende, läßt man das Gemisch in einen zweiten, tiefer stehenden Behälter ablaufen und setzt im ersten eine neue Portion an. Vom zweiten Bottich aus wird das Reaktionsgemisch mittels Pumpen durch Filterpressen gedrückt. Die festen

Bestandteile, wie Gips, Sand, Eisen- und Tonerdeverbindungen, bleiben in der Presse, die schwache, klare Lösung mit einer durchschnittlichen Stärke von etwa 7% Phosphorsäure wird in Konzentrationsanlagen abgelassen und bis auf etwa 50° Be. eingedampft. Durch die Presse wird reines Wasser gedrückt, und die entstehenden phosphorsäurehaltigen Waschwässer werden zum Verdünnen der zu einem neuen Aufschluß nötigen Schwefelsäure benutzt.

Im zweiten Teil des Prozesses läßt man die nach den Gleichungen



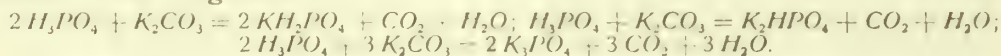
berechnete Menge konz. Phosphorsäure auf feinstgemahlene hochprozentige Phosphate einwirken.

Das aus den Aufschlußkellern kommende frische Doppelsuperphosphat ist sehr naß und wird nach dem Ausgraben in großen Schollen auf fahrbaren eisernen Hordenwagen in Trockenkammern gebracht. Zum Trocknen werden die heißen Abgase der Feuerung der Eindampfanlage für die verdünnte Phosphorsäure benutzt. Nach dem Erkalten wird die getrocknete Ware zerkleinert und auf Lager gebracht. Man erhält so ein Düngemittel mit 35–50% wasserlöslicher Phosphorsäure, je nach der Reinheit des zum Aufschluß verwendeten Phosphats. Ehe größere Mengen reiner Phosphate zur Verfügung standen, wurden an ihrer Stelle Knochenasche, Knochenmehl u. s. w. verarbeitet; auch tränkte man wohl einfach Torf, Sägespäne, Lohe und andere voluminöse indifferente, leicht Flüssigkeit aufsaugende Substanzen mit der konz. Phosphorsäurelösung und verwendete solche direkt als Düngemittel.

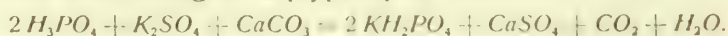
Wirkung und Anwendung. Bezüglich der Wirkung und Anwendung des Doppelsuperphosphats und der phosphorsauren Salze sei auf das beim Superphosphat Gesagte verwiesen. Infolge des hohen Gehalts dieser Düngemittel an dem Pflanzennährstoff Phosphorsäure ist die anzuwendende Menge naturgemäß geringer, dies hat aber andererseits zur Folge, daß sich nur schlecht eine gleichmäßige Verteilung auf dem Acker erreichen läßt. Aus diesem Grund finden diese Düngemittel auch nur da landwirtschaftliche Verwendung, wo es sich darum handelt, hohe Transportkosten zu ersparen, also namentlich in überseeischen landwirtschaftlichen Betrieben.

Analytisches. Die Bewertung des Doppelsuperphosphats erfolgt wie beim einfachen Superphosphat nach seinem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure. Die analytische Bestimmung dieser erfolgt in der auf S. 248 angegebenen Weise, freilich mit dem Unterschied, daß man die Lösung, die infolge des Trocknungsprozesses oft auch geringe Mengen Metaphosphorsäure enthält, auf 50 cm Filtrat zunächst mit 10 cm Salpetersäure aufkocht. Die Bestimmung der Gesamt-, unlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure, wie auch der Feuchtigkeit und der freien Phosphorsäure deckt sich mit den beim einfachen Superphosphat angegebenen Methoden.

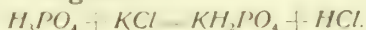
Die aus Phosphaten hergestellte Phosphorsäure wird auch zur Gewinnung einiger phosphorsaurer Salze, wie phosphorsaures Kalium und phosphorsaures Ammoniak, benutzt. H. & E. ALBERT in Biebrich stellten 1885 phosphorsaures Kalium mit Pottasche her. Nach diesem Verfahren hat man es in der Hand, das 1-, 2- oder 3basische Salz zu gewinnen:



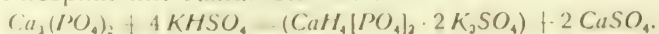
Als Düngemittel kommt nur das Monokaliumphosphat in Frage. Nach D. R. P. 69491 wird dieses Salz durch Zusammenrühren von 10grädiger Phosphorsäure mit Kaliumsulfat und kreidehaltigem Ciprolyphosphat erhalten:



Das Gemisch wird filtriert und die Lösung eingedampft. Man erhält ein Salz mit über 40% löslicher Phosphorsäure. Nach D. R. P. 66976 wird KH_2PO_4 durch Kochen von Phosphorsäure mit KCl hergestellt:



O. JAHNE (D. R. P. 57295) stellt ein Calcium-Kalidüngesalz durch Zusammenschmelzen von Phosphat mit Kaliumbisulfat her:



Weiter wird zur Herstellung von Kaliumphosphaten nach den *D. R. P.* 39548, 79005, 35666 und 82460 gearbeitet.

Über phosphorsaures Ammoniak ($[\text{NH}_4]_2\text{HPO}_4$) s. Bd. I, 403.

Expedition und Verkauf der fertigen Ware. Der Versand der fertigen Materialien richtet sich ganz nach der Bestellung der Landwirtschaft im Frühjahr und Herbst, und die im Laufe des ganzen Jahres hergestellten gewaltigen Lagerbestände müssen dann in wenigen Wochen expediert werden. Ein verschwindend kleiner Teil wird lose verladen; die Hauptmenge aber in Säcken zu 50, 75 und 100 *kg*-Packung. Das Wiegen, Nähen und Plombieren der Säcke geschieht fast ausschließlich von Hand. Versuche mit allen möglichen automatischen Wiegevorrichtungen haben sich nicht bewährt. Schärfste Kontrolle während des Versandes ist nötig, will man sich nicht fortwährenden Gewichtsbe-mängelungen seitens der Kundschaft aussetzen. Auf die Beschaffenheit der Versandware wird heute größtes Gewicht gelegt, und ist die Ware auch noch so gut vorbereitet, wird sie doch fast ausnahmslos, um eine anstandslose Maschinenstreuungsfähigkeit zu erzielen, nochmals durch Zerkleinerungs- und Siebmaschinen geschickt, von welchen sie direkt in den Sack abläuft. Stationäre Desintegratoren, verbunden mit Siebanlagen, sind die hierzu gebräuchlichsten Maschinen. Eine ganze Anzahl fahrbarer Expeditionsmaschinen sind konstruiert worden, so von GEBR. BURGDORF, Altona. Sehr gut hat sich auch die von der Firma LANVERMEYER

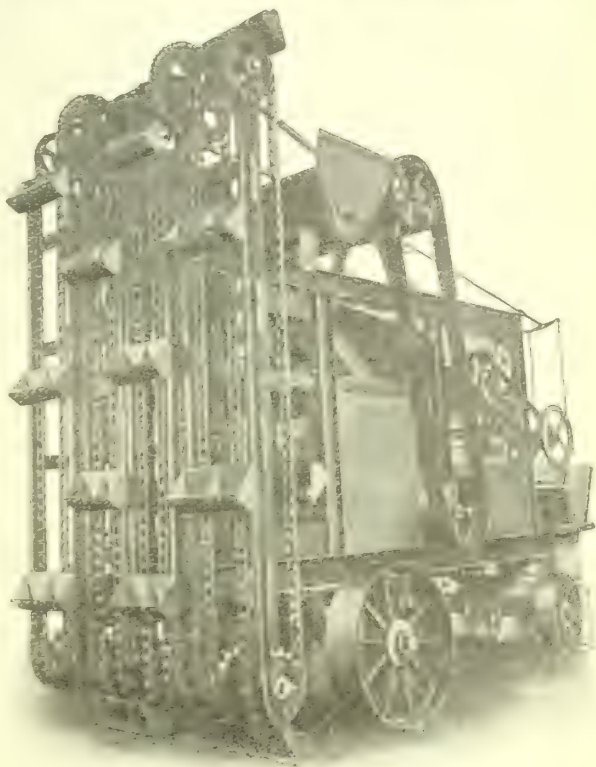


Abb. 80. Expeditionsmaschine von LANVERMEYER, Melle.

in Melle bei Hannover im Dauerbetrieb bewährt (Abb. 80). Die Abbildung zeigt eine ältere Konstruktion; die neuesten sind noch mit einer Schleuder versehen.

Unerlässlich für eine jede Düngerfabrik ist ein gut eingerichtetes Sacklager. Um einen schnellen Versand zu ermöglichen, müssen hier die Säcke, es kommen fast nur Jutesäcke in Betracht, fertig schabloniert und mit Gehaltsangabe versehen, in großen Mengen vorrätig gehalten werden. Die Säcke werden heute in allen Fabriken selbst mittels Maschinen bedruckt. Bei den großen Werten, die in solchen Sacklagerräumen stecken, ist strengste Kontrolle von größter Wichtigkeit.

Der Verkauf der Düngemittel richtet sich nach der Gehaltsgarantie, die innerhalb gewisser Grenzen eingehalten werden muß. Um den immer wiederkehrenden Gehaltsreklamationen zu begegnen, muß beim Sacken bei jedem dritten bis fünften Sack eine Probe genommen werden, besser aus jedem Waggon nach dem Verladen durch einen von der Fabrik angestellten vereidigten Probennehmer. Im Fabrik-

laboratorium, in dem schon während der Fabrikation tägliche Kontrolle stattfindet, wird von jedem Waggon eine Probe analysiert, während meistens 3 weitere versiegelte Proben für Reklamationszwecke, in einem besonderen Raum genau registriert, aufbewahrt bleiben.

2. Düngemittel mit citronensäure- bzw. citratlöslicher Phosphorsäure.

a) Thomasmehl.

Die Thomasschlacke ist ein Nebenprodukt der Stahlfabrikation aus phosphorreichem Roheisen, welche zum erstenmal 1878 THOMAS und GILCHRIST in England gelang und seither für die deutsche Eisenindustrie von höchster Wichtigkeit geworden ist (s. Eisen). Der Phosphor des Roheisens geht hierbei als Calciumphosphat in die Schlacke. Letztere wurde zunächst als wertloses Material auf die Halden gefahren, bis man ihre Verwendbarkeit als Düngemittel erkannte. Von da ab bildete sie ein sehr wertvolles Nebenprodukt, dessen Gewinnung durch Änderung der Zuschläge, Verwendung phosphorreicher Erze nach Möglichkeit gesteigert wurde. Heute werden jährlich Millionen von *t* hergestellt; die Rentabilität der Stahlwerke wird sehr von der Produktion an Thomasschlacke beeinflußt, und als künstliches Düngemittel ist sie unentbehrlich geworden. Man unterscheidet Block- und Flußschlacke, je nachdem man sie entweder im Schlackenwagen zu mürben Blöcken langsam erkalten oder in dünnen Schichten plötzlich erstarren läßt. In diesem Fall nimmt sie eine hohe Härte an, welche ihre Mahlbarkeit stark beeinträchtigt.

Die Zusammensetzung der Thomasschlacke ist sehr verschieden; doch pflegt man den Gehalt an Phosphorsäure durch Einstellung der Schmelzmasse innerhalb gewisser Grenzen zu regulieren. Durchschnittlich enthalten gute Schlacken 12–20% P_2O_5 , 30–50% CaO , 2–20% SiO_2 , 4–30% $Fe_2O_3 + FeO$, 3–15% MnO , 2–6% MgO und kleinere Beimischungen anderer Art. Die Phosphorsäure ist in der Schlacke hauptsächlich als Tetracalciumphosphat $Ca_4P_2O_6$ vorhanden, das citronensäurelöslich ist und den Wert der Schlacke bedingt. Von der Gesamtphosphorsäure sollen 80% citronensäurelöslich sein. Zur Verwendung als Düngemittel gelangt die Thomasschlacke in feinstvermahlenem Zustand.

Die Vermahlung bot anfangs Schwierigkeiten; sie wird sehr beeinflußt durch den Gehalt an Eisenstücken. Man begann damit auf Zylindermühlen, Walzenmühlen und Kollergängen und beendigte die Feinmahlerei auf Mahlgängen. Die Durchsetzung der Schlacke mit Stahlbrocken und -körnern verursachte viel Bruch und große Abnutzung. Man versuchte zwar, die Eisenteile durch Auslesen, Sieben und Schicken über Magnetwalzen zu entfernen, aber nur mit geringem Erfolg. Seit 1888 mahlt man die Schlacke auf Kugelmühlen. Diese Mühlen sind inzwischen sehr verbessert worden und werden noch heute fast ausschließlich neben der Kugelrohrmühle verwendet. Die Verwendung siebloser Kugelmühlen und Sichtung mittels Windseparatoren hat wenig Eingang gefunden, da bei der Schwere des Mahlgutes die Windseparation sich nicht besonders gut eignet. Am besten bewährt haben sich von derartigen Mühlen noch die Hartmühle von GEBR. PFEIFFER in Kaiserslautern (Abb. 81) und die Doppel-Hartmühle von der gleichen Firma.

Sieblose Kugelmühlen mit Siebseparatoren geben jedoch bessere Resultate. Neuerdings ist auch die Kentmühle in der Thomasschlackenmüllerei eingeführt worden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die größeren Eisenteile der Mühle und dem Separator ferngehalten werden. Man erreicht dies gut durch Verbindung der Kentmühle mit siebloser Kugelmühle als Vorschroter. Die Leistung wird dadurch

beträchtlich erhöht. Bei Verarbeitung einer harten Schlacke mit 4% Eisen wurde bei 80% Feinmehlgehalt eine Produktion erreicht, die einer solchen von 4 großen Kugelmøhlen entspricht.

Die Wirkung des Thomasmehls als Düngemittel hängt sehr von der feinen Mahlung ab. Hierbei entsteht sehr viel Staub, der schädlich auf die Gesundheit der Arbeiter einwirkt. Eine gut funktionierende Entstaubungsanlage in Verbindung mit jeder Thomasschlackenmøllerei ist deshalb unbedingt nötig, und hierauf wird auch von den Gewerbeinspektionen größter Wert gelegt. Trotzdem dürfen die Arbeiter in den Møhlenräumen nur mit Mundschwämmen oder Respiratoren arbeiten. Versuche, die heiße Thomasschlacke, statt zu mahlen, durch gespannten Wasserdampf zu zerkleinern (*Ch. Ztg.* 1906, 404; Rep. 1907, 55), sind zwar von Erfolg gewesen; doch hat dieses Verfahren die mechanische Verarbeitung mit Møhlen nicht verdrängen können. Bei dem Heißdampfverfahren zerfällt die Schlacke durch das Löschen des Kalkes zu einem feinen, trockenen Pulver.

Man hat auch versucht, das kalkhaltige Thomasmehl mit schwefelsaurem Ammoniak ohne Stickstoffverlust als Thomasammoniakphosphat (mit etwa 8% citronensäurelöslicher Phosphorsäure, 6–7% Stickstoff und 25% CaO) in den Handel zu bringen. Es wurde dies ermöglicht durch Zusatz von Scheideschlamm der Zuckerfabriken. Sehr gut scheint sich das Verfahren der GEWERKSCHAFT DEUTSCHER KAISER, Hamborn, zu bewähren, wonach der freie Kalk durch Säuren neutralisiert wird. Ein Ammoniakverlust ließ sich bisher bei dem von dieser Firma hergestellten Thomasammoniakphosphat nicht nachweisen.

Wirkung und Anwendung. Im Gegensatz zum Superphosphat eignet sich das Thomasmehl hauptsächlich für saure Moorböden und auch für Wiesen. Besonders auch auf kalkarmen Sandböden, die eine gute Durchlüftung zeigen, hat das Thomasmehl sich sehr gut bewährt; durch den Kalkgehalt des Thomasmehls wird das Kalkbedürfnis dieser Böden vollständig gedeckt. Von den Kulturpflanzen zeigen die beste Ausnutzung des Thomasmehls solche Pflanzen, die ein hohes Lösungsvermögen besitzen. Namentlich die Leguminosen, wie Klee, Luzerne und Esparsette zeigen sich für eine Thomasmehldüngung sehr dankbar und nutzen diese auch auf besseren Böden oft mehr aus als eine solche mit Superphosphat. Während das Superphosphat auch als Kopfdünger vielfach Anwendung findet, trifft dies für Thomasmehl nicht zu. Man gibt es vielmehr im Herbst, Winter oder Frühjahr vor der Aussaat; für die Winterung bringt man es immer vor der Bestellung im Herbst unter.

Analytisches. Wie bereits aus der Übersicht dieses Abschnitts ersichtlich, erstreckt sich die Untersuchung des Thomasmehls namentlich auf die Bestimmung des Gehalts an citronensäurelöslicher Phosphorsäure. Zur Kontrolle darüber, ob die Fabrikation in richtiger Weise erfolgt ist, wird auch häufig die Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen bestimmt, da man aus dem Verhältnis dieser beiden Phosphorsäureformen zueinander gewisse Schlüsse ziehen kann.

Die Wirkung des Thomasmehls ist ferner auch sehr von seinem Feinheitsgrad abhängig. Die Fabriken garantieren gewöhnlich einen solchen von 80%.

Die Bestimmung des Feinheitsgrades erfolgt in nachstehender Weise. 50 g Thomasmehl werden auf ein Sieb Nr. 100 von AMANDUS KAHL, Hamburg, gebracht und entweder von Hand oder vermittels eines geeigneten Schüttelwerks 15 Minuten lang geschüttelt.

Die Ermittlung des Gehalts an Gesamtphosphorsäure erfolgt gewöhnlich nach folgender Methode: 10 g des fein zerriebenen und vorher durch ein 2 mm-Sieb gebrachten Thomasmehls feuchtet man im 500 ccm-Kolben mit wenig Wasser an, gibt 50 ccm Schwefelsäure hinzu und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Nach dem Abkühlen gibt man vorsichtig etwa 200 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden, füllt nach nochmaligem Abkühlen zur Marke auf und filtriert. In 50 ccm des Filtrats wird die Phosphorsäure nach Zusatz von 100 ccm ammoniakalischer Citronensäurelösung nach MAERCKER (1500 g Citronensäure, 500 ccm 25%iges Ammoniak, mit Wasser auf 15 l gebracht) mit Magnesiamixtur niedergeschlagen. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Ausrühren oder 3stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2%igem Ammoniak ausgewaschen und schließlich gegläht und als Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, gewogen. Der Gehalt der Thomasschlacke wird in % Phosphorsäure, P_2O_5 , angegeben.

Viel gebräuchlicher ist dagegen die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure.

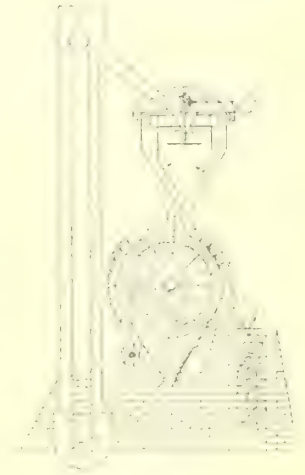


Abb. 81. Hartmøhle von GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern.

Die Herstellung des hierzu erforderlichen Auszugs erfolgt in der Weise, daß man 5 g des fein zerriebenen und durch ein 2 mm-Sieb gebrachten Thomasmehls in einen 500 ccm-Kolben, der vorher mit 5 ccm Alkohol beschickt ist, gibt, mit 2%iger Citronensäure von 17,5° bis zur Marke auffüllt und in einem Schüttelapparat, der 30–40 Umdrehungen in der Minute macht, 1/2 Stunde schüttelt. Man filtriert dann die Lösung sofort und bestimmt im Filtrat entweder die Phosphorsäure nach der Methode POPP oder nach der Darmstädter Methode.

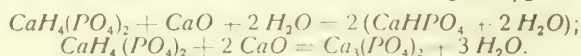
Methode POPP. 50 ccm des citronensauren Auszugs = 0,5 g Substanz versetzt man nacheinander mit 25 ccm Eisencitratlösung, 10 ccm 0,3%igem Wasserstoffsuperoxyd und 25 ccm Magnesiamixtur, rührt 1/4 Stunde lang aus, filtriert durch einen Neubauertiegel, wäscht den Niederschlag mit 2%igem Ammoniak aus, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat.

Darmstädter Methode. 50 ccm des citronensauren Auszugs = 0,5 g Substanz bringt man in einen STUIZERSchen Rührapparat, den man darauf in schnelle Bewegung versetzt (250–300 Umdrehungen pro Minute). Nun fügt man 50 ccm Eisencitratmagnesiamixtur zu und rührt, indem man die Temperatur der Lösung auf etwa 14–18° hält, 1/2 Stunde lang aus und filtriert den Niederschlag sofort durch einen Neubauertiegel. Nachdem man mit 2%igem Ammoniak ausgewaschen hat, glüht und wägt man als Magnesiumpyrophosphat.

Zur Bestimmung der Gesamt- als auch der citronensäurelöslichen Phosphorsäure wird von verschiedenen Seiten die v. LORENZsche Phosphormolybdän-Methode empfohlen. Da über die Zuverlässigkeit dieser Methode noch die Ansichten auseinandergehen, sei hier nur auf sie verwiesen.

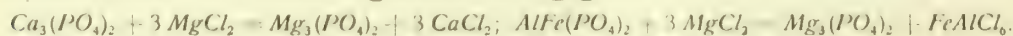
b) Dicalciumphosphat (Präcipitat) und ähnliche Produkte.

Das Dicalciumphosphat wurde zunächst nur als ein Nebenprodukt der Leimfabrikation gewonnen, später aber auch direkt aus minderwertigen Phosphaten hergestellt. Die ganzen Knochen werden mit 8%iger Salzsäure übergossen und 2 bis 3 Tage hiermit stehen gelassen. Alle mineralischen Bestandteile gehen in Lösung, die Knorpelsubstanz bleibt unberührt. Bei Verwendung von Knochenasche, Knochenmehlen und gemahlenen Phosphaten werden die Materialien in einem mit mechanischem Rührwerk versehenen Bottich mit etwas mehr Salzsäure, als theoretisch zur Lösung alles Kalkes nötig, behandelt. Die Lösung geht in etwa einer Viertelstunde vor sich. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Filterpresse gegeben und aus dem Filtrat das CaHPO_4 mittels Kalkmilch ausgefällt. Der CaO -Zusatz muß so geregelt werden, daß er gerade ausreicht, alle freie Salzsäure zu binden, und auf jedes in der Lösung befindliche Molekül $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ gerade ein Molekül CaO kommt. Jeder weitere Zusatz von CaO würde sofort unlösliches $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fällen.



Das Präcipitat wird durch Filterpressen mit Auswaschvorrichtung gedrückt und durch Auswaschen mit Wasser von Calciumchlorid befreit. Die Kuchen werden bei 60° mittels Dampfdarre getrocknet und zerfallen hierbei zu einem Pulver mit 30–40% P_2O_5 .

Eine große Anzahl Patente beschäftigt sich mit der Verarbeitung der in der Superphosphatfabrikation nicht zu verwendenden Phosphate, besonders der stark eisen- und aluminiumhaltigen oder reinen Eisen- und Tonerdephosphate, auf trockenem Wege, zur Herstellung eines Ersatzes für Thomasmehl durch Überführung der unlöslichen Phosphorsäure des 3basischen Phosphats in citronensäurelösliche Phosphorsäure. Es gehören hierher besonders die Somme-, Tennessee- und Redonda-Phosphate. Das sog. Wolters-Phosphat (D. R. P. 170353) wie auch das Wiborgh-Phosphat u. a. werden hergestellt durch Zusammenschmelzen von Phosphaten mit Kalk, Kieselsäure oder Silicaten, Soda, Alkalichloriden und Sulfaten. Die Herstellungskosten sind jedoch so erheblich, daß diese Düngemittel nicht aufkommen können. Zu erwähnen wäre noch das Verfahren von H. SCHRÖDTER, Hedwigsburg (D. R. P. 192591, 198587, 203758). Die gemahlenen Eisen-, Tonerde- und auch Kalkphosphate werden mit rohem Chlormagnesium aus den Endlaugen der Chlorkaliumfabrikation oder mit Carnallit gemischt und geglüht.



¹ Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Berlin, 5. Aufl., S. 23.

Bei Verwendung von Carnallit erhält man neben citronensäurelöslichem Magnesiumphosphat citronensäurelösliches Calciumkalium-Calciumnatrium-Phosphat. Bei Verwendung von Redonda-Phosphat sublimieren bei genügend hoher Temperatur Eisen- und Aluminiumchlorid über, und man erhält ein Produkt, welches bis zu 20% citronensäurelösliche Phosphorsäure enthält.

Nach PALMER (*Ch. Ztg.* 1910, 587) wird ein Düngemittel mit etwa 35% citratlöslicher Phosphorsäure durch Elektrolyse von Phosphaten in einer Lösung von chlorsaurem oder überchlorsaurem Alkali hergestellt. Der Gehalt der Phosphate an Phosphorsäure kommt für den Prozentgehalt des erhaltenen Düngemittels bei diesem Verfahren nicht in Betracht. Es wird in Norwegen zur Ausnutzung der Apatitgruben von Bamle im großen ausgeführt.

Durch Einwirkung verdünnter Luftsalpetersäure auf Phosphate und Ausfällen der Lösung mit Soda oder auch mit Thomasmehl erhält man ein anderes citratlösliches Düngemittel.

Viele weitere Verfahren betreffen die Herstellung von Düngemitteln aus Abfallstoffen aller möglichen Industrien, und man kann wohl sagen, daß heute alle Abfallstoffe, die Kali, Phosphorsäure oder Stickstoff enthalten und zu keinem andern Zweck mehr Verwendung finden können, in irgend einer Form auf Düngemittel verarbeitet werden.

Wirkung und Anwendung. Das Präcipitat und die anderen hier genannten Düngemittel enthalten die Phosphorsäure in der Form, in die die wasserlösliche des Superphosphats im Boden übergeht; es werden daher diese Düngemittel auf den Böden und bei den Pflanzen mit Vorteil angewendet, die für eine Düngung mit Superphosphat in Frage kommen. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, daß die Düngemittel, die die Phosphorsäure in citratlöslicher Form enthalten, eine bessere Wirkung auf sauren und kalkarmen Böden zeigen, während sie auf den besseren dem Superphosphat nachstehen.

Analytisches. Die Untersuchung der hier angeführten Phosphate erstreckt sich in erster Linie auf die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure. Zur Kontrolle wird jedoch auch die Ermittlung des Gehalts an Gesamtposphorsäure verlangt, die dann in der bei den Rohphosphaten beschriebenen Weise erfolgt, nur mit dem Unterschied, daß in dem Filtrat die Phosphorsäure nach der Citratmethode bestimmt wird. Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure erfolgt auch hier nach der PETERMANNschen Methode (s. Phosphat, S. 249): 1 g des betreffenden Phosphats bzw. Präcipitats zerreibt man mit etwas PETERMANNscher Lösung und spült sie mit dieser in einen 250 ccm-Kolben über, wozu nicht mehr als 100 ccm verwendet werden dürfen. Man läßt 15 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, digeriert 1 Stunde lang bei 40° im Wasserbad, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und filtriert. 50 ccm Filtrat versetzt man zwecks Zerlegung der Citronensäure mit 10 ccm konz. Salpetersäure, kocht 10 Minuten lang und fällt dann die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode aus.

II. Gemischte Dünger

enthalten die Phosphorsäure in unlöslicher Form sowie Stickstoffverbindungen.

1. Knochenmehle.

Zerkleinerte Knochen waren die ersten Materialien, die zur künstlichen Düngung Verwendung fanden. Die Zerkleinerung geschah auf Koller- und Mahlgängen und ergab ein grobes, splitttriges Mehl, dessen Wirkung sehr zu wünschen übrig ließ. Heute werden die verarbeiteten Knochen in 3 Formen zu Dünge Zwecken benutzt, als gedämpftes und entleimtes Knochenmehl und auch als aufgeschlossenes Knochenmehlsuperphosphat.

Der Gehalt der Knochen an Stickstoff und Phosphorsäure ist sehr verschieden und hängt ganz von ihrer Herkunft ab. Die Phosphorsäure ist zum größten Teil als $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ darin enthalten, etwa 10% aber als CaHPO_4 .

In den Lagerräumen ist Sorge zu tragen, daß die frischen Knochen gut konserviert werden, um sie vor Fäulnis zu bewahren, die außer der starken Belästigung der Arbeiter durch Zersetzung einen Stickstoffverlust bedingt. Nachdem möglichst

alle Huf- und Hornteile ausgelesen sind, werden die Knochen zunächst in mit Schlagmessern versehenen Brechmaschinen zerkleinert. Zur Entfernung der Leimsubstanz und des Fettes werden die gebrochenen Knochen gedämpft oder durch Extraktionsmittel entfettet (vgl. Gelatine und Leim). Die gedämpften Knochen werden noch warm auf Flachdarren getrocknet und zu feinem Mehl vermahlen. Dieses so erhaltene „gedämpfte Knochenmehl“ enthält etwa 4 % N und 20 % Phosphorsäure. Durch systematisches fortgesetztes Dämpfen und Auslaugen mit überhitztem Wasserdampf kann man den Knochen alles Fett und allen Leim entziehen, und man erhält ein Mahlprodukt mit 0,5–1,0 % N und 30–35 % Phosphorsäure, das „entleimte Knochenmehl“.

Die extrahierten Knochen werden auf Kugelmøhlen mit Siebzylinder je nach Wunsch zu feinem Mehl, Gries und Schrot verarbeitet. Die aus den Knochen aussortierten Hörner, Hufe und Klauen werden nach besonderem Dämpfen und Darren zu Hornmehl verarbeitet, das größtenteils zu organischen Mischdüngern Verwendung findet.

In Deutschland werden heute jährlich etwa 100 000 t Knochenmehl als Düngemittel benutzt. Außer den heimischen Bezugsquellen kommen besonders Rußland, Indien und Österreich-Ungarn als Lieferanten in Betracht (cf. die auf S. 278 stehende Tabelle).

Wirkung und Anwendung. Wie bereits erwähnt, enthält das Knochenmehl im Gegensatz zum Superphosphat und den anderen bisher besprochenen Phosphorsäuredüngern die Phosphorsäure in schwerlöslicher Form. Aus diesem Grund kommt eine Düngung mit Knochenmehl nur für gut durchlüftete Sandböden sowie für saure Bodenarten in Betracht und ist seine feine Mahlung ein Haupterfordernis für eine gute Wirkung. Das unentleimte Knochenmehl hat gegen das entleimte nach vielfachen Versuchen stets bessere Resultate ergeben, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß der Leim, sobald er in Fäulnis übergeht, auch auf die Knochenmehl-Phosphorsäure aufschließend wirkt. Natürlich ist diese bessere Wirkung des unentleimten Knochenmehls gegen das entleimte nur dann zu beobachten, wenn beide Mehle den gleichen Feinheitsgrad besitzen. Aus den angeführten Gründen empfiehlt es sich daher, das Knochenmehl nur flach in den Boden zu bringen und es in erster Linie für die Winterung, namentlich für Roggen, im Herbst zu geben. Die wasserlösliche Phosphorsäure des aufgeschlossenen Knochenmehl-Superphosphats steht in ihrer Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Mineral-Superphosphate vollständig gleich.

Analytisches. Die Bewertung der Knochenmehle erfolgt nach ihrem Gehalt an Gesamtphosphorsäure und Gesamtstickstoff. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt nach Aufschluß mit Königswasser gemäß der Citratmethode in bekannter Weise. Die Feststellung des Gehalts an Gesamtstickstoff erfolgt in Knochenmehlen stets nach der KJELDAHL'schen Methode. 1 g Substanz wird im KJELDAHL-Kolben mit 1 Tropfen Quecksilber und 15 cm konz. Schwefelsäure, die im 1200 g Phosphorsäureanhydrid enthält, versetzt und zunächst bei kleiner, später bei größerer Flamme so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Nach dem Erkalten spült man mit etwa 100 cm Wasser in einen genügend großen Kochkolben aus Jenaer Glas über, fügt einige Zinkspäne, 80 cm Natronlauge von 1,30 spez. Gew. hinzu, verbindet sofort mit dem Destillierapparat und treibt das Ammoniak in die vorgelegte Säure über. In etwa 30 Minuten ist die Destillation beendet.

Oft erhalten die Knochenmehle einen Zusatz von Hornmehl und anderen horn- und hautartigen Substanzen, wodurch ihr Stickstoffgehalt erhöht wird. Um einen derartigen Zusatz nachzuweisen, bestimmt man den Gehalt an den durch Chloroform abschlämmbaren Bestandteilen. Bei normalen Knochenmehlen soll dieser nicht größer als 9 % sein. Die Bestimmung der durch Chloroform abtrennbaren Teile erfolgt in nachstehender Weise: Von dem sorgfältig gemischten und durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Knochenmehl bringt man 10 g in einen Scheidetrichter, den man vorher zur Hälfte mit Chloroform beschickt hat und den man nach Zusatz des Knochenmehls nahezu ganz mit Chloroform füllt. Man schüttelt darauf mehrmals gut durch, läßt stehen, bis die Chloroformschicht zwischen Bodensatz und Schwimmendem genügend klar geworden ist, läßt den Bodensatz nebst der klaren Chloroformschicht abfließen und bringt dann die schwimmenden Bestandteile durch raschen Guß auf ein trockenes Filter. Nach Abtropfen des Chloroforms trocknet man bei etwa 90–100° und wägt den Rückstand.

Wird eine Bestimmung des Fettgehalts als nötig erachtet, so geschieht diese in der Weise, daß man 10 g Substanz nach dem Vortrocknen bei 95–100° 3–4 Stunden lang im SOXHLET-Apparat mit wasserfreiem Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus dem Kolben trocknet man den Rückstand bei 95–100° etwa 1 Stunde lang und wägt.

2. Fisch- und Fleischmehle.

Der Fischguano spielt eine besondere Rolle für Norwegen, Japan und Amerika. Die Abfälle großer Fischkonservenfabriken, die Rückstände der zur Ölgewinnung dienenden, nicht genießbaren Fische bilden die Rohmaterialien. Die

Rückstände werden gepreßt und gemahlen und enthalten 8–10 % Stickstoff sowie bis 12 % Phosphorsäure. Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Vermischen mit Chlorkalium werden sie in Amerika zu sehr begehrten Volldüngemitteln verarbeitet.

Das Fleischmehl wird aus den Abfällen der Schlachthäuser und den Kadavern gefallener Tiere hergestellt. Die Materialien werden beim Passieren von in eisernen Zylindern befindlichen rotierenden Siebtrommeln mit gespanntem Dampf behandelt. Fett- und Leimbrüche tropfen ab und werden für sich abgezogen und weiter behandelt. Die zerkochten Fleisch- und Knochenteile werden durch Kugeln, die sich in der Trommel befinden, zerkleinert, in einem Trockenapparat getrocknet und zu „Fleischmehl“ vermahlen. Die Verarbeitung bot früher große Schwierigkeiten wegen der starken Belästigung der Umgebung, und es durften Kadaververwertungsanlagen nur in weitabgelegenen, isolierten Gebieten angelegt werden. Die heutigen modernen Anlagen arbeiten vollständig geruchlos, die sich entwickelnden Dämpfe werden abgesaugt, kondensiert und durch Verbrennung unschädlich gemacht. Die Einrichtungen für solche Anlagen werden von VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt, und RUDOLF A. HARTMANN, Berlin, gebaut.

Nachstehend eine schematische Darstellung

a) des getrennten Systems VENULETH & ELLENBERGER (Abb. 82).

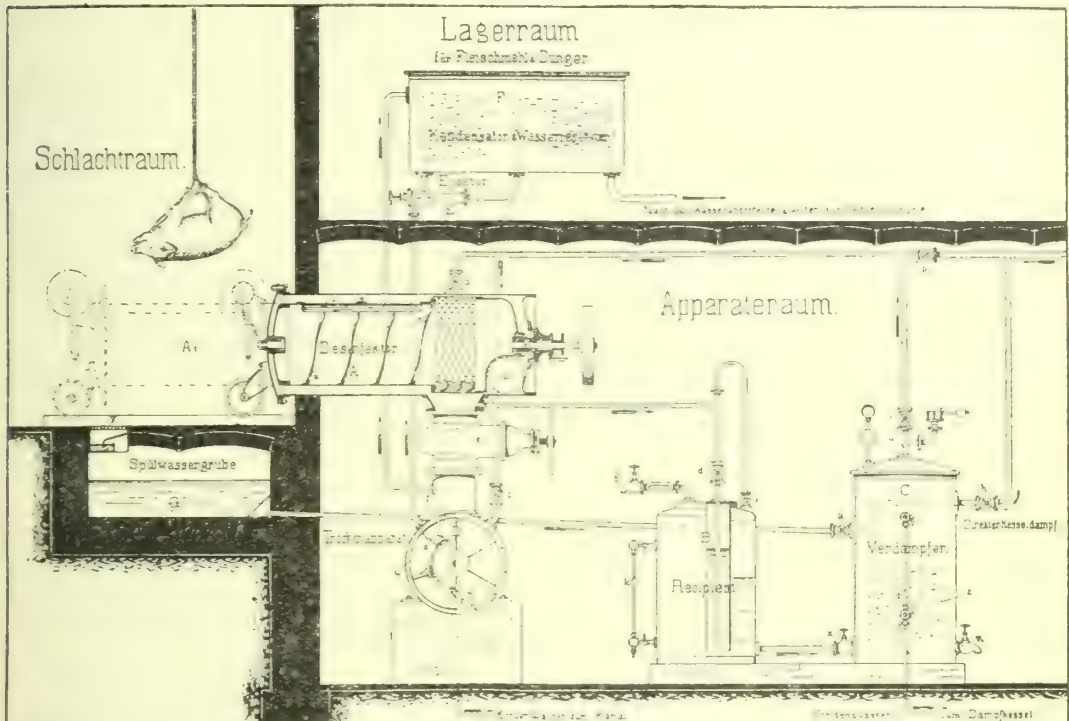


Abb. 82. Schematische Anordnung des getrennten Systems zur Herstellung von Fleischmehl und Dünger von VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt.

Der Desinfektor *A* dient zum Kochen bzw. zur Sterilisation des Rohmaterials. Zwecks vollständiger Trennung von Schlacht- und Apparateraum ist er in die Wand eingemauert. Im Innern des Desinfektors befindet sich eine Siebtrommel *A*, welche auf Rollen läuft und zwecks Füllung mit dem Rohmaterial zum Herausziehen eingerichtet ist. In der Trommel *A* befinden sich mehrere Kugeln *m* sowie in Schneckenform angebrachte Winkleisen *n*. Letztere transportieren das gekochte Gut nach den Kugeln *m*, die es zerkleinern und durch die in der Siebtrommel befindlichen Löcher drücken. Die Deckel *o* der Trommel können, da sie mit Scharnieren befestigt sind, leicht entfernt werden. Dadurch, daß der Desinfektordeckel *q* mit Klappschrauben festgeschraubt ist, nimmt das Öffnen und Schließen des Desinfektors wenig Zeit in Anspruch. Die Kochperiode dauert je nach der

Beschaffenheit des Rohmaterials 3–4½ Stunden. Hierbei schmilzt das Fett, die Knochen verlieren ihren Leimgehalt, und das Fleisch gibt einen sehr großen Teil seines Eigenwassers ab. Die extrahierten Flüssigkeiten tropfen durch die Löcher der Siebtrommel, sammeln sich über dem Absperrschieber *c*, der zu gleicher Zeit auch als Schlammfänger dient, und laufen durch Ventil *d* nach dem Rezipienten *B*. Nach beendeter Kochdauer setzt man die Siebtrommel in Bewegung, öffnet den Schieber *c* und läßt das zerkochte und zerkleinerte Rohmaterial in den Trockenapparat *D* fallen. Die Siebtrommel *A*, kann nun sofort wieder mit neuem Material beschickt werden, und dieses neue Einsatzgut kann zusammen mit dem im Trockenapparat befindlichen Trockengut verarbeitet werden, man kann also zu gleicher Zeit kochen und trocknen. Der Rezipient *B* ist im Innern mit einer Glocke versehen, in der sich die beim Kochen ablaufenden Flüssigkeiten nach dem Gesetz der Schwere abscheiden. Durch das Ventil *d* treten die Flüssigkeiten oben in die Glocke ein. Das Ventil *i* bleibt während der ganzen Zeit des Kochens geöffnet und dient zum Druckausgleich. Die Größenverhältnisse sind so bemessen, daß das Fett erst nach Beendigung des Kochens abgelassen zu werden braucht. Das aus der Glocke durch Hahn *g* abgezapfte Fett hat nur einen Wassergehalt von etwa 1%.

Der Verdampfer *C* dient dazu, die Blut- und Spülwässer des Schlachtraums zu verdampfen und somit vollständig zu beseitigen. Die Spülwässer aus dem Schlachtraum gehen bei *y* durch den Sinkkasten in die Grube *G*. Von hier werden sie durch das Schieberventil *a* in den Verdampfer *C* eingelassen, während die Leimbrühe durch das Ventil *X* aus dem Rezipienten *B* in den Verdampfer *C* gelangt und hier eingedickt wird. Die im Innern des Verdampfers angebrachte Heizschlange *z* wird mit direktem Wasserdampf geheizt, wodurch sich aus den Spül- bzw. Leimwässern Dampf entwickelt, welcher durch Ventil *t* den Verdampfer verläßt, durch Ventil *b* in den Desinfektor und durch Ventil *i* in den Trockenapparat gelangt, wo er zum Kochen bzw. Trocknen der Kadaverteile dient. Die Beseitigung der Leimbrühe und der Spülwässer verursacht also keine erheblichen Kosten, da die aufgewendete Wärme vollständig ausgenutzt und das in der Schlange *z* entstehende Kondenswasser mit seiner vollen Temperatur durch einen Speiseapparat wieder in den Dampfkessel gedrückt wird.

Der Trockenapparat *D* besteht aus einer Mulde *u*, in welcher sich ein Rührwerk mit Schaufeln *s* befindet.

Nachdem das gekochte Rohmaterial aus dem Desinfektor *A* durch den Schieber *c* in den Trockenapparat *D* gefallen ist, wird das Rührwerk in pendelnde Bewegung gesetzt, wodurch die Trocknung wesentlich beschleunigt wird, da die im Verlauf einer Schneckenlinie angebrachten Schaufeln *s* das Trockengut dauernd durchrühren und infolgedessen die einzelnen Teile desselben immer von neuem mit dem Heizkörper in Berührung bringen. Die Trocknung wird weiter dadurch sehr günstig befördert, daß die aus dem Trockengut entweichenden Gase und Dämpfe durch den Ejektor *E*, der mit dem Heizzylinder *u* des Trockenapparats in direkter Verbindung steht, in so vollkommener Weise abgesaugt werden, daß im Trockenapparat eine starke Luftverdünnung entsteht. Die Dämpfe gehen aus der doppelwandigen Mulde *u* direkt nach dem Ejektor *E* und von hier durch die Schlange des Kondensators *F*, wo sie sich kondensieren. Nach etwa 3 Stunden ist die Trocknung beendet; die bis dahin pendelnde Bewegung des Rührwerks wird in eine einseitig rotierende umgeschaltet, so daß nannmehr die Transportschaufeln *s* das Trockengut selbsttätig durch die geöffnete Auswurfklappe *r* ausstoßen.

Der Kondensator *F* ist ein Oberflächenkondensator und dient zu gleicher Zeit als Wasserreservoir. Die sich beim Trocknen bildenden Dämpfe, welche bei *f* abgesaugt werden, passieren, bevor sie nach dem Ejektor *E* kommen, die erste Kühlschlange, in der die Wasserdämpfe niedergeschlagen werden. Die übrigen Gase drückt man zusammen mit dem Betriebsdampf des Ejektors *E* durch die zweite Kühlschlange. Hier kondensieren sich die Wasserdämpfe und wird das Kondensat durch einen Wasserabscheider abgeleitet. Die permanenten Gase werden unter die mit einer besonderen Vorrichtung hierfür versehene Kesselfeuerung gebracht, wo sie dann verbrennen.

b) des kombinierten Systems VENULETH & ELLENBERGER (Abb. 83).

A stellt auch hier wieder den eigentlichen Extraktor und Trockenapparat dar. Dieser Apparat ist mit doppeltem Mantel versehen und ragt mit einem Ende in den Schlachtraum hinein. Hier ist der Apparat mit einem leicht abnehmbaren großen Deckel verschlossen, welcher mit der siebförmigen Trommel *B* derart zusammenhängt, daß beide Stücke, gemeinsam auf Schienen laufend, leicht aus dem Zylinder *A* herausgezogen werden können. (Die herausgezogene Lage der Trommel ist in der Zeichnung punktiert dargestellt.) In dem herausgezogenen Zustand ist die Füllung der Trommel sehr leicht. Nach Beschickung wird diese wieder in den Extraktor eingeschoben und der große Deckel verschraubt.

Der Extraktor ist durch die Rohrleitung *C* mit dem Rezipienten und Fettabscheider *D* verbunden, der sich dadurch auszeichnet, daß in seinem Innern eine Glocke *E* angebracht ist, die am unteren Ende offen ist, am oberen Ende aber zunächst ein Schauglas trägt, an welches sich der Fettzapfhahn *X* anschließt. Unterhalb des Schauglases zweigt dann die Rohrleitung *F* ab, die mit Ventil *Z* verschließbar ist und in den Rezipienten *D* zurückführt. Wenn das Ventil *Z* in der Rohrleitung *F* offen und der Fettzapfhahn *X* geschlossen ist, so ist in der Glocke *E* stets derselbe Druck wie auch im Rezipienten *D* vorhanden. Das Flüssigkeitsgemisch, welches durch das Rohr *C* oben in den Rezipienten einströmt, wird also gleichmäßig in den beiden Räumen hochsteigen, wobei naturgemäß das Fett in den mittleren Raum, also in die Glocke *E* bleibt, während nur enttettete Brühe in den übrigen Raum tritt. Der Raum *E* ist so groß bemessen, daß das Fett einer ganzen Charge darin Platz hat.

Das Wesentliche dieses Fettrezipienten besteht nun darin, daß das Fett von dem Augenblick an, wo es in die Glocke *E* eintritt, vollständig der Einwirkung des ammoniakalischen Dampfes entzogen ist; denn über dem Fettniveau befindet sich vom Anfang des Betriebs an eine Zone atmosphärischer Luft, die, weil spezifisch leichter, vom Dampf nicht fortgedrückt werden kann und daher stets das Fett bedeckt. Die Abscheidung des Fettes geht vollständig automatisch vor sich, und durch

falsche Manipulationen an Ventilen oder Hähnen kann keinerlei Fettverlust herbeigeführt werden. Diese neue Fettablaßvorrichtung hat vor den Fettabscheidern anderer Systeme den Vorteil der Gewinnung eines vollständig sterilen Fettes voraus. Z. B. wird bei anderen Einrichtungen das Fett in einem besonderen, nach oben konischen Zwischengefaß gesammelt und erfährt hier naturgemäß eine Abkühlung, noch bevor es zum Abzapfen gelangt. Da nun das erste Fett ohnehin mit einer sehr niedrigen Temperatur aus den Kadavern ausschmilzt, ist es unter Umständen noch nicht sterilisiert, wenn es in solche Abscheidegefäße gelangt. Da aber die Abzapfung des Fettes bei diesen Abscheidegefäßen möglichst sofort erfolgen soll, so findet eine weitere Erwärmung des Fettes und damit eine Sterilisierung desselben wenigstens im Anfang des Betriebs nicht statt, d. h. das Fett wird unter normalen Umständen unsterilisiert und ev. mit Infektionsstoffen belastet zur Abzapfung gelangen. Hierdurch ist aber der hygienische Zweck der ganzen Apparatur, nämlich eine sichere Abtötung aller Infektionsstoffe, vollständig illusorisch gemacht. Man hat diese Gefahr auch schon erkannt und gibt neuerdings die Betriebsvorschrift, daß das Fett 1 Stunde lang in dem Zwischengefaß verbleiben soll, um sich dadurch allmählich auf die Sterilisationstemperatur zu erhitzen. Da diese Erhitzung des Fettes naturgemäß nur von unten her, wo sich die heiße Leimbrühe befindet, erfolgen kann, so wird mit der Erhitzung auch ein fortwährendes Aufsteigen der wärmeren Fetteile und ein Niederschlag der

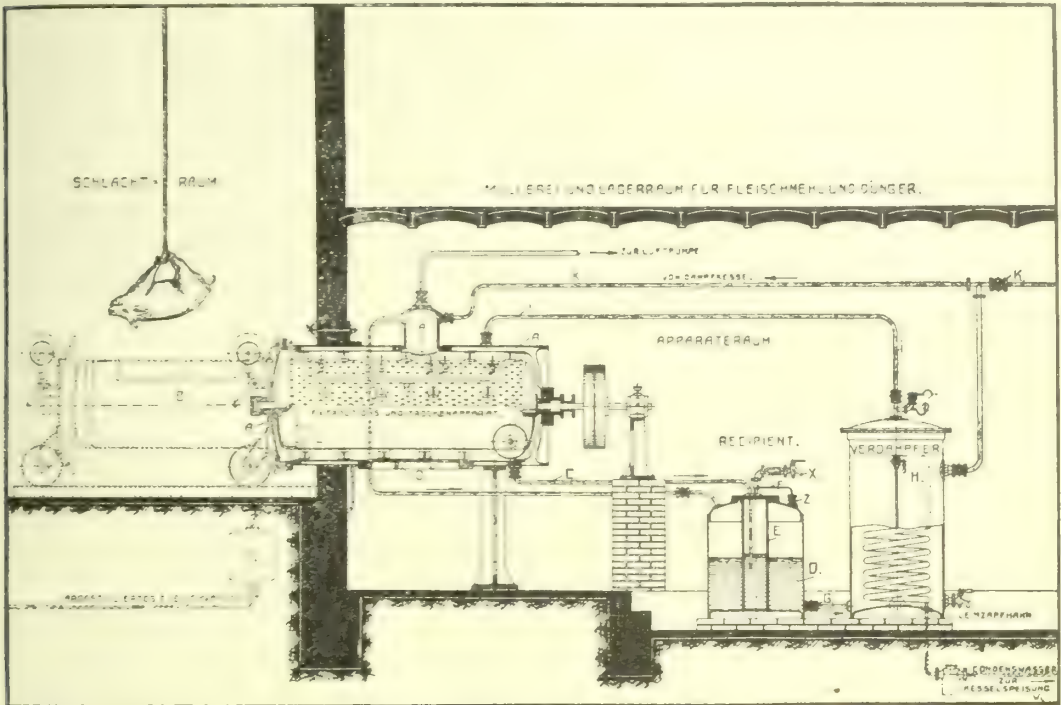


Abb. 83. Schematische Anordnung des kombinierten Extraktionsapparates zur Herstellung von Fleischmehl und Dünger von VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt.

kälteren stattfinden, d. h. es findet während der Erhitzungsperiode ein fortwährendes Durcheinanderquirlen des abgeschiedenen Fettes mit den in der Leimbrühe suspendierten Schmutzteilen, Blutgerinnseln u. dgl. statt, so daß das Fett aus dem Anfangsbetrieb nur stark verschmutzt gewonnen wird.

Diese Übelstände werden bei Verwendung der Apparatur von VENULETH & ELLENBERGER vermieden. Die Erwärmung des Fettes erfolgt im oberen Teil der Glocke am stärksten, wodurch die Ruhe desselben nicht gestört wird. Bei zunehmender Erwärmung erfährt das Fett infolge der stets gleichbleibenden Ruhe eine weitgehende Klärung und kann daher zum Schluß in vollständig reiner und sterilisierter Form abgezapft werden.

Die in dem Rezipienten *D* gesammelte Brühe wird nach Bedarf durch die Rohrleitung *G* zum Verdampfer *H* abgelassen, der im Innern mit einer Dampfheizschlange versehen ist, die vom Dampfkessel her mit direktem Dampf gespeist wird. Durch diese Dampfchlang wird die Leimbrühe in Dampf verwandelt, welcher durch die Rohrleitung *I* in den Dampfmantel des Extraktors *A* geführt wird, wodurch der eigentliche Kochraum des Extraktors von außen her stark erhitzt wird. Die Kadaver werden durch Dampf, der vom Kessel- oder Spülwasserverdampfer her in das Rohr *K* einströmt, zerkocht und zum Zerfallen gebracht, wobei die vorerwähnte Erhitzung des Extraktormantels durch den Rücklauf eine große Rolle spielt. Durch diese Art der Dämpfung und der gleichzeitigen Erwärmung des Extraktormantels erfährt der Dampfverbrauch eine bedeutende Verringerung, während andererseits die gewonnenen Produkte einen weniger intensiven Geruch besitzen. Mithin kann man dieses Kochverfahren als dem sog. indirekten Dämpfungsverfahren zum mindesten gleichwertig, wenn nicht noch als überlegen bezeichnen. Bei Beendigung der Kochperiode läßt man die im Rezipienten noch vorhandene

Leimbrühe in den Verdampfer hinüber und setzt die Heizung des Extraktormantels fort, um das gekochte Material zu trocknen. Das im Dampfmantel des Extraktors kondensierte Wasser fließt nicht in den Rezipienten zurück, sondern wird in ein besonderes Gefäß *M* geführt. Hier kühlt sich das abdestillierte Fleischwasser ab und wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Die Entleerung der im Extraktor gewonnenen Produkte erfolgt in der Weise, daß man den schlitzförmigen Deckel *O*, der durch wenige leicht lösbare Schrauben gehalten wird, öffnet und nun die Siebtrommel rotieren läßt. Durch die außen auf der Siebtrommel angebrachten Rührschaufeln wird das Material zu der schlitzförmigen Öffnung herausbefördert. Um auch die Reste des Kadavermehls, welche rechts oder links im Innern des Extraktors zurückbleiben, zu entfernen, wird durch die Schlitzöffnung eine einfache Bürstenvorrichtung auf die Trommel gebracht und hiermit alles Material vollständig herausgeschafft.

Zu erwähnen ist noch die Gewinnung von Fäkaldüngemitteln. In großen Gemeinden, die aus örtlichen oder anderen Gründen über keine Kanalisationsanlagen verfügen, werden die menschlichen und tierischen Fäkalien gesammelt und durch Eindampfen, Trocknen und Vermahlen zu „Pudrette“ verarbeitet.

Wirkung und Anwendung. Hinsichtlich der Wirkung und Anwendung der Fisch- und Fleischmehle zu Düngungszwecken gilt das beim Knochenmehl Gesagte.

Analytisches. Auch beim Fisch- und Fleischmehl kommt für gewöhnlich nur eine Bestimmung der Gesamtphosphorsäure und des Gesamtstickstoffs in Frage. Nur in den seltensten Fällen wird es sich als notwendig erweisen, auch eine Fettbestimmung auszuführen. Größere Fettmengen beeinträchtigen nämlich die Wirkung eines Fleischmehls, da sich dieses dann schwerer im Boden umsetzt. Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure erfolgt nach der bereits mehrfach erwähnten Methode, d. h. man schließt 5 g Substanz mit Königswasser auf und bestimmt in der Lösung die Phosphorsäure nach der Citratmethode. Die Ermittlung des Gehalts an Gesamtstickstoff erfolgt auch im Fisch- und Fleischmehl nach der bereits beim Knochenmehl angeführten KJELDAHLschen Methode. Erweist sich eine Fettbestimmung als notwendig, so erfolgt diese in der Weise, daß man 1 oder 2 g der vorher getrockneten Substanz im SOXHLETSchen Extraktionsapparat mit etwa 100 ccm wasserfreiem Äther 3–4 Stunden lang extrahiert. Nachdem der Äther abdestilliert ist, trocknet man den Rückstand im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

3. Guano.

Die Entstehung und die Natur des Guanos ist schon im ersten Kapitel behandelt worden. Außer in Peru wird Guano in größeren Mengen heute noch in Patagonien, auf den Falklandsinseln, den Kuria-Muria-Inseln, auf der Birdsinsel, in Saldanhabai, Ichaboe und an vielen anderen Orten gewonnen. Fledermausguano wird in Höhlen vielerorts gefunden, ist aber seiner geringen Düngewirkung wegen wenig begehrt. Guano wird fein gemahlen in rohem Zustand als Düngemittel verwendet, hauptsächlich aber aufgeschlossen, d. h. mit Schwefelsäure behandelt.

Die Phosphorsäure, die in rohem Guano zum Teil in Form von Dicalciumphosphat enthalten ist, übertrifft in ihrer Wirkung die des Knochenmehls sowie die des Fisch- und Fleischmehls nicht unbedeutend. In aufgeschlossenem Guano ist die Phosphorsäure in wasserlöslicher Form enthalten, der Stickstoff aber gebunden.

Analytisches. Die Untersuchung des rohen Guanos erstreckt sich auf die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure und des Gesamtstickstoffs, und sei daher dieserhalb nur auf die beim Knochenmehl gemachten Angaben verwiesen. Für den aufgeschlossenen Guano ist dagegen der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure und der Gesamtstickstoff (Harnstoff, Ammoniak, organischer Stickstoff) maßgebend. Über ihre Bestimmung ist bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet worden. Meistens enthält Guano auch etwas Kali, u. zw. gleichfalls in wasserlöslicher Form, dessen Bestimmung in der bei „Kalisalzen“ angegebenen Weise geschieht.

III. Stickstoffhaltige Düngemittel.

1. Chilesalpeter.

Der Chilesalpeter (über Gewinnung, Eigenschaften, Statistik s. Natriumnitrat unter Natriumverbindungen) nimmt noch immer als Stickstoffdünger eine bedeutende Stellung in der Landwirtschaft ein, trotzdem die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak in den letzten Jahren ganz enorm gestiegen ist und die Herstellung von Luftstickstoffdüngemitteln sich sehr bemerkbar macht. Bei dem steigenden Bedarf der Landwirtschaft an Stickstoff ist auch der Verbrauch an Chilesalpeter ständig gewachsen. Von den z. B. im Jahre 1912 von Chile zum Versand gebrachten 2489680 t Salpeter fanden etwa 1800000 t in der Landwirtschaft Verwendung.

Deutschland führte von dem Gesamtquantum über 800 000 *t* ein, von denen etwa 500 000 *t* zu Düngungszwecken Verwendung fanden. Wenn trotzdem die Lage auf dem Salpetermarkt für einige Zeit sehr schwankend war und die Preise, auf die Einheit Stickstoff bezogen, unter denen des schwefelsauren Ammoniaks standen, so waren diese Zustände nur auf die ungesunden Verhältnisse, Gründerwut und Überproduktion in Chile zurückzuführen. Diese Umstände verursachten, daß in den Jahren 1907/08 gewaltige Mengen auf den europäischen Markt geworfen wurden, die nicht mit dem Absatz in Einklang standen. Infolgedessen mußte eine große Anzahl der technisch veralteten Werke den Betrieb einstellen, so daß im Jahre 1910 von 157 bestehenden Werken 53 still lagen. Der gesteigerte Verbrauch der letzten Jahre hat wieder eine Besserung hervorgerufen, die so oft erörterte und befürchtete baldige Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager wird durch neuere Berechnungen noch in weite Ferne gerückt. Bei einer durchschnittlichen Steigerung des jährlichen Konsums um 50 000 *t* sollen die bekannten und abgeschätzten Lager nach A. BERTRAND noch mindestens 100–150 Jahre vorreichen.

Wirkung und Anwendung. Der Salpeter wird besonders da Anwendung finden, wo es sich darum handelt, schlecht durch den Winter gekommene Pflanzen schnell in einen starken Wachstumszustand zu bringen, also z. B. als Kopfdüngung für Wintergetreide. Ferner empfiehlt sich eine Salpeterdüngung auch in all den Fällen, in denen es sich darum handelt, schwach stehende Pflanzen schnell zu kräftigen. Endlich ist eine Düngung mit Salpeter dort angebracht, wo es sich um den Anbau besonders stickstoffbedürftiger Pflanzen handelt. Namentlich die Rüben sind für eine Salpeterdüngung besonders dankbar, da sie nicht nur den Salpeterstickstoff sehr gut ausnutzen, sondern auch das im Salpeter enthaltene Natrium für ihre Ernährung verwerten. Von den Halmgewächsen erweisen sich für eine mäßige Salpetergabe im Frühjahr Roggen, Weizen und Hafer im allgemeinen recht dankbar. Die Gerste nutzt dagegen eine Salpeterdüngung nicht gut aus, sondern für die Erzeugung einer guten Braugerste hat sich eine Ammoniakdüngung vorteilhafter erwiesen. (Auch die Kartoffel ist gegen eine zu starke Salpeterdüngung recht empfindlich; man muß daher bei dieser Pflanze mit der Salpetergabe vorsichtig sein.) Beim Anbau von Leguminosen, die ja vermittels ihrer Knöllchenbakterien den Luftstickstoff binden, ist es ratsam, den von diesen für ihre erste Entwicklung benötigten Stickstoff in Form von Salpeter zu geben. Die Wirkung des Salpeters äußert sich namentlich in einer Ertragssteigerung an Kraut und Stroh. Gleichzeitig bewirkt er aber auch eine gewisse Reifeverzögerung, und daher empfiehlt es sich, auch mit einer Phosphorsäuredüngung, die reifebeschleunigend wirkt, nicht zu sparen. Starke Salpetergaben rufen beim Getreide leicht Lager hervor, und daher ist eine gewisse Vorsicht bei der Verwendung des Salpeters immer geboten.

Analytisches. Die Bewertung des Chilesalpeters erfolgt zwar nach seinem Gehalt an reinem Salpeter NaNO_3 , doch ist es nötig, noch weitere Bestimmungen im Salpeter auszuführen, da er oft Substanzen enthält, die das Pflanzenwachstum schädlich beeinflussen und ihn daher für Düngungszwecke ungeeignet machen. Außer der Gehaltsbestimmung ist bei einer vollständigen Analyse auch der Gehalt an Unlöslichem, Wasser, Chlornatrium, Sulfaten und namentlich auch an Kaliumperchlorat zu ermitteln.

Für die Bestimmung des Salpetergehalts kommen 4 Methoden in Frage:

1. Die sog. indirekte Methode, die namentlich bei den Importeuren sehr viel im Gebrauch ist; sie beruht darauf, daß man alle Nebenbestandteile bestimmt und den an 100% verbleibenden Rest als Salpeter annimmt.

Dagegen wird nach den nun folgenden Methoden der Stickstoff bestimmt und dieser auf Salpeter umgerechnet. Es sind dies also im Gegensatz zur vorgenannten direkte Methoden.

2. Methode ULSCH (*Ch. Ztg.* 1890, 1410). Man stellt sich eine 20 g Salpeter in 1 l enthaltende Lösung her und reduziert davon 25 *ccm*, indem man zunächst in der Kälte, später in der Wärme bis zur Siedetemperatur 5 g im Wasserstoffstrom reduziertes Eisen und 10 *ccm* Schwefelsäure von 1,35 *spez. Gew.* hinzufügt. Nach etwa 30 Minuten ist die Reduktion beendet, und man destilliert nun das gebildete Ammoniak, nachdem man etwa 150 *ccm* Wasser und 25 *ccm* Natronlauge vom *spez. Gew.* 1,30 hinzugefügt hat, in die vorgelegte Säure ab.

3. Methode RAAB-BÖTTCHER (*Ch. Ztg.* 1899, 196, 229, 255). 25 *ccm* der wie bei der Methode ULSCH hergestellten Salpeterlösung versetzt man mit etwa 100 *ccm* Wasser, fügt 5 g Eisenpulver, 5 g Zinkpulver und 85 *ccm* Natronlauge von 1,30 *spez. Gew.* hinzu, verbindet nunmehr den Kolben sofort mit dem Destillierapparat und destilliert zunächst bei kleiner Flamme, später, wenn die Siedetemperatur erreicht ist, bei voller Flamme noch 20 Minuten.

4. Methode DEWARDA. 10 g Salpeter werden in 1 l Wasser gelöst und 50 *ccm* dieser Lösung im 500 *ccm*-Kolben aus Jenaer Geräteglas mit 4 g DEWARDA-Metall versetzt. Zweckmäßig ist es, um das Schäumen zu verringern, ein wenig Alkohol hinzuzufügen. Dann gibt man 60–80 *ccm* Wasser und zuletzt etwa 40 *ccm* Natronlauge hinzu, erwärmt zunächst bei kleiner Flamme und destilliert nach Beendigung der Reduktion in die vorgelegte Säure ab. Zur Titration verwendet man Barytlösung, die man gegen Schwefelsäure eingestellt hat, und Rosolsäure als Indicator.

Zur Bestimmung des Unlöslichen werden 10 g der gesiebten und zerriebenen Salpeterprobe in etwa 100 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung durch ein gewogenes Filter gegeben und dieses mit warmem

Wasser ausgewaschen. Nachdem das Filter getrocknet ist, wird es mit dem Rückstand gewogen. Die Ermittlung des Feuchtigkeitsgehalts erfolgt in der auch sonst üblichen Weise, indem man etwa 10 g 2 Stunden bei 130–140° trocknet. Die Bestimmung des Chlors bzw. des Chlornatriums erfolgt in der bekannten Weise nach VOLLHARD durch Titration mit Silberlösung. Das gefundene Chlor wird auf Chlornatrium umgerechnet. Der Gehalt an Sulfaten wird ermittelt, indem man in einem aliquoten Teil der wässrigen Salpeterlösung die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt und diese dann auf Natriumsulfat umrechnet. Sehr wichtig ist aus den bereits angeführten Gründen die Bestimmung des Kaliumperchlorats. Diese erfolgt zweckmäßig nach der HALLESCHEN Methode (DR. P. KRISCHE, Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln u. s. w. 1909, 108). 5 g Salpeter werden nach Vermischen mit etwa 3 g Soda im Nickeltiegel zunächst einige Minuten auf einer Asbestplatte getrocknet, dann mit allmählich vergrößerter Flamme weiter erhitzt und 1½ Stunden im Schmelzen erhalten. Den Tiegel mit der erkalteten Schmelze gibt man in ein Becherglas, löst in heißem Wasser, säuert die kalte Lösung mit Salpetersäure schwach an und treibt durch starkes Schütteln die Kohlensäure aus. Die in einen 250 ccm-Kolben gebrachte Lösung versetzt man mit chlorfreiem, kohlensaurem Kalk im Überschuß, kocht 20 Minuten, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf und filtriert. 200 ccm Filtrat = 4 g Salpeter titriert man dann mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung. Ebenso stellt man sich auch eine 4 g Salpeter in 200 ccm enthaltende Lösung her und titriert diese gleichfalls mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen ergibt, mit 0,1386 multipliziert, den Gehalt des Salpeters an Kaliumperchlorat, $KClO_4$.

2. Kalksalpeter (Norgesalpeter).

Über die Herstellung von Kalksalpeter aus Luftstickstoff s. Salpetersäure. Die Verwendung des Kalksalpeters als Düngemittel macht einige Schwierigkeiten, da er sehr hygroskopisch ist. Durch Zusatz von Kalk wird er in das basische Salz, $Ca(NO_3)_2CaO$, übergeführt und verliert hierdurch zum größten Teil seine unangenehmen Eigenschaften. Der Kalksalpeter enthält etwa 13% Stickstoff, das basische Salz nur noch 10%. In seiner Wirkung kommt er dem Chilesalpeter gleich; auf kalkarmen Böden soll er ihm sogar überlegen sein.

Wirkung und Anwendung für die einzelnen Kulturpflanzen ist die gleiche wie beim Chilesalpeter.

Analytisches. Beim Kalksalpeter ist nur die Bestimmung des Gesamtstickstoffs erforderlich, die nach einer der beim Chilesalpeter ausführlich angegebenen Methoden (s. S. 267) erfolgt.

3. Kalkstickstoff (Stickstoffkalk).

Über die Herstellung von Kalkstickstoff s. Calciumcyanamid (Bd. III, 205). Der Stickstoffkalk (*Ch. Ztg.* 1905, 1089) war die ursprüngliche Bezeichnung des nach POLZENIUS (Bd. III, 210) dargestellten Calciumcyanamids, während das nach FRANK-CARO hergestellte Produkt Kalkstickstoff hieß. Kalkstickstoff und Stickstoffkalk kommen jetzt unter dem gemeinsamen Namen Kalkstickstoff in den Handel; sie werden mit 19–22% Stickstoff hergestellt und mit durchschnittlich 20% zum Verkauf gebracht.

Zu Anfang brachte man diesem Düngemittel großes Interesse entgegen, das jedoch von seiten der Landwirte bald abflaute, als man merkte, daß neben der unangenehmen äußeren Beschaffenheit die Wirkung sich nicht immer gleichmäßig äußerte. Der Gehalt an freiem Ätzkalk ist für manche Pflanzen schädlich, und unrichtige Verwendung bedingte zuweilen direkte Vergiftungserscheinungen. Das Ausstreuen des Kalkstickstoffs verursachte der Feinheit und des üblen Geruchs wegen große Schwierigkeiten. Der Gehalt an CaO bzw. $CaCl_2$ bedingt auf Lager an feuchter Luft eine CO_2 - und H_2O -Aufnahme; die Folge ist ein Zerreißen der Emballage und Hartwerden des Materials. Wasseraufnahme in Gegenwart des freien Kalks ermöglicht weiter einen Rückgang des Stickstoffgehalts, indem Ammoniakabspaltung stattfindet. Man hat auf alle mögliche Weise versucht, diesem Übelstand abzuweichen; wie weit man aber noch davon entfernt ist, beweist die gerade jetzt von der Regierung gestellte Preisaufgabe (Preis 10000 M.), ein Mittel zu finden, den Kalkstickstoff in ein gut streufähiges Düngemittel überzuführen. Über die bereits vorgeschlagenen Mittel vgl. Bd. III, 218. Die richtige Lösung der Kalkstickstofffrage wird

wohl darin zu finden sein, daß man von seiner direkten Verwendung ganz absieht und ihn nur als Zwischenprodukt für die Ammoniak- bzw. Salpetersäuredarstellung benutzt.

Wirkung und Anwendung. Im allgemeinen kann man die Düngewirkung des Kalkstickstoffs zu etwa 70–80% der des Salpeters annehmen. In einigen Fällen hat er jedoch bedeutend besser gewirkt und ist nicht erheblich gegen den Salpeter zurückgeblieben. Namentlich als Herbstdünger bei Weizen hat er sich sehr gut bewährt, ebenso dürfte er auch als Stickstoffdünger für Gerste, da er weniger intensiv wirkt und infolgedessen auch eine eiweißärmere Braugerste erzeugt, sehr wohl in Frage kommen. Die beste Wirkung zeigt der Kalkstickstoff auf besseren Böden, während er sich auf Sand-, Humus- und Moorböden weniger gut bewährt hat.

Analytisches. Die Bewertung des Kalkstickstoffs bzw. Stickstoffkalks erfolgt gleichfalls nur nach seinem Gehalt an Gesamtstickstoff, der nach der KJELDAHL'schen Methode mit der von MONNIER (*Ch. Ztg.* 1911, 601) stammenden Verbesserung ermittelt wird.

4. Schwefelsaures Ammoniak.

Neben dem Salpeter hat das schwefelsaure Ammoniak als Stickstoffdünger für die Landwirtschaft die größte Bedeutung. Mit der ständigen Zunahme des jährlichen Verbrauchs an Ammoniak-Superphosphaten sowie dem Salz selbst nimmt auch die Fabrikation zu, und gerade in jüngster Zeit haben sich der Ammoniakindustrie infolge der Möglichkeit, den Luftstickstoff auf Ammoniak zu verarbeiten, nie geahnte Aussichten eröffnet. Seit dem Jahre 1910 hat Deutschland in der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak die erste Stelle eingenommen. Während es bis dahin große Mengen jährlich von England einfuhrte, ist es jetzt in der Lage, selbst erhebliche Mengen auszuführen. Auch die Preisgestaltung, für welche England bisher immer noch maßgebend war, wird in Zukunft sehr vom deutschen Markt beeinflusst werden. Während bis vor wenigen Jahren die Gasanstalten und Kokereien ausschließlich für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak in Frage kamen, ist jetzt eine große Anzahl von Verfahren bekannt, deren Ausnutzung schon heute für die Gesamtproduktion erheblich ins Gewicht fällt (vgl. Bd. I, 361). Den größten Einfluß auf die Gestaltung der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak werden aber die synthetischen Verfahren haben. Es sind hier 3 Wege voneinander zu scheiden, auf denen die Bindung von Stickstoff an Wasserstoff möglich geworden ist:

1. Die Herstellung direkt aus den Elementen nach HABER (Bd. I, 382).
2. Die Gewinnung von Ammoniak aus Kalkstickstoff, s. Calciumcyanamid (Bd. III, 219).
3. Die Bildung von Nitriden und deren Zersetzung unter Ammoniakabspaltung (Bd. I, 292).

Das HABERSche Verfahren ist von der *BASF* weiter ausgearbeitet; diese Gesellschaft hat Anlagen ausgeführt, die eine jährliche Produktion von 150 000 t schwefelsauren Ammoniaks liefern sollen. Inzwischen werden die Betriebe derart vergrößert, daß nach einem Jahr eine Produktion von 300 000 t möglich sein wird.

In bezug auf die Qualität des schwefelsauren Ammoniaks für Düngezwecke sind in den letzten Jahren auch Fortschritte zu verzeichnen. Man liefert das Salz jetzt fein, trocken, nahezu säurefrei mit bis zu $25\frac{1}{4}\% \text{ NH}_3 = 20,8\% \text{ N}$.

Wirkung und Anwendung. Das schwefelsaure Ammoniak kommt als Stickstoffdünger namentlich dort in Betracht, wo der Salpeter in seiner Wirkung versagt hat. Während Kartoffel und Hafer den Ammoniakstickstoff ebensogut wie den Salpeterstickstoff ausnutzen, hat man beim Anbau von Braugerste mit schwefelsaurem Ammoniak bedeutend bessere Resultate erzielt. Ebenso ist das Ammoniumsulfat in den Fällen zu bevorzugen, wo man Krankheitserscheinungen, die durch eine Salpeterdüngung begünstigt werden (z. B. Befall von Weizen), zu beturchten hat. Was die sonstige Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks auf den einzelnen Bodenarten anbelangt, so eignet sich dieses besonders zur Herbstdüngung auf den besseren Böden. Soll dagegen das schwefelsaure Ammoniak auch auf leichten oder mittleren Böden Anwendung finden, so ist es ratsam, im Herbst nur einen Teil der Düngermenge zu geben, den Rest dagegen erst im Frühjahr als Kopfdüngung. Daß das schwefelsaure Ammoniak – namentlich mit Phosphorsäure gemischt in Form von Ammoniak-Superphosphat – sich als Kopfdünger sehr gut eignet, darauf ist schon an anderer Stelle

verwiesen worden. Lediglich auf Böden, die an sich sehr kalkreich sind oder eben erst eine frische Kalkdüngung erhalten haben, ist eine Kopfdüngung mit Ammoniak zu vermeiden, da hierdurch starke Verluste an Stickstoff herbeigeführt werden würden. In diesem Fall muß das schwefelsaure Ammoniak sofort untergebracht werden.

Analytisches. Die Untersuchung des schwefelsauren Ammoniaks erstreckt sich in der Hauptsache auf die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs. Man stellt eine 20 g schwefelsaures Ammoniak in 1 l enthaltende Lösung her und destilliert 50 ccm dieser nach Zusatz von 100 ccm Wasser und 6 g gebrannter Magnesia bis fast zur Trockne. In gleicher Weise verfährt man bei Ermittlung des Gehalts an Ammoniakstickstoff in Mischdüngern, nur daß man hierbei gleich den wässerigen Auszug, der zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure gedient hat, verwendet.

Wie bereits auf S. 253 erwähnt, wird das schwefelsaure Ammoniak zur Herstellung von Ammoniak-Superphosphat und anderen Mischdüngern in großen Mengen verwendet. Bei dieser Verarbeitung kommt es für den Fabrikanten auch darauf an, den Gehalt des Ammoniumsulfats an Feuchtigkeit und freier Schwefelsäure zu erfahren. Die Feuchtigkeitsbestimmung erfolgt in üblicher Weise durch Trocknen einer gewogenen Probe im Trockenschrank bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Zur Ermittlung des Gehalts an freier Schwefelsäure löst man 12,5 g Ammoniumsulfat in 250 ccm destilliertem Wasser und titriert 100 ccm = 5 g Substanz unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Das Resultat wird auf Schwefelsäure, H_2SO_4 , berechnet.

5. Organische reine Stickstoffdünger.

Die Verwendung stickstoffhaltiger organischer Industrieabfälle wie Blut-, Horn-, Ledermehl u. dgl. haben ihrer geringen Wirkung wegen im Vergleich zu allen bisher behandelten Stickstoffdüngemitteln für die deutsche Industrie und Landwirtschaft nur noch geringe Bedeutung. Dagegen werden sie im Ausland, besonders in England und Amerika, in großen Mengen zu Mischdüngern verwendet. Zum größten Teil kommen diese Stoffe einfach gedarrt und gemahlen in Trockenmischungen zur Verwendung. Durch direktes Behandeln mit Schwefelsäure oder als Zusatz beim Superphosphataufschluß sucht man ihre Wirkung zu verbessern, aber ohne großen Erfolg. Um vollwertige Düngemittel daraus herzustellen, müßte ihr Stickstoff schon in Ammoniak übergeführt werden.

Wirkung und Anwendung. Der Stickstoff ist in diesen Düngemitteln in Form von Eiweißstoffen enthalten, die im Boden erst in Ammoniak bzw. Salpeter umgewandelt werden müssen. Aus diesem Grund ist die Wirkung eine bedeutend langsamere und auch geringere als im Salpeter, Ammoniumsulfat u. s. w. Die organischen Stickstoffdünger eignen sich besonders zur Düngung der Sommerfrüchte sowie für Kulturpflanzen, bei denen man eine besondere Qualität erzielen will, also namentlich zur Düngung von Gerste und Kartoffeln. Was die Bodenart anbelangt, so ist es ratsam, sie nur auf tigen Sandböden, wo die Umsetzung der Eiweißstoffe am schnellsten erfolgt, anzuwenden.

Analytisches. Die Bestimmung des in den genannten Düngemitteln enthaltenen organischen Stickstoffs erfolgt nach der KJELDAHL'schen Methode. Handelt es sich darum, in Mischdüngern den Gesamtstickstoff, der außer organischen auch aus Ammoniak- und Salpeterstickstoff besteht, zu bestimmen, so genügt die KJELDAHL'sche Methode nicht, und es muß nach der Vorschrift von JODLBAUER die Stickstoffbestimmung ausgeführt werden. Man übergießt in einem KJELDAHL-Kolben 1 g Substanz mit 25 ccm Schwefelsäure, die im 1 20 g Phenol enthält, fügt unter ständigem Abkühlen 2–3 g stickstofffreies Zinkpulver und 1 g Quecksilber hinzu und schließt nach KJELDAHL auf. Das Überspülen in den Destillationskolben und das Übertreiben des gebildeten Ammoniaks geschieht unter Befolgung der bei der KJELDAHL'schen Methode angegebenen Vorschrift. Sehr gute Resultate werden auch nach der Methode FORSTER (*Ch. Ztg.* 1889, 229) erzielt, welche Arbeitsweise gegen die obige noch den Vorzug hat, daß bei ihr das Überschaumen vermieden wird. 1 g Substanz löst man in 20 ccm einer Schwefelsäure, die im 1 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol enthält, fügt 1–2 g trockenes unterschwefligsaures Natrium hinzu, dann 10 ccm Schwefelsäure von 66° und 1 g Quecksilber und schließt bis zur Farblosigkeit auf. Das Quecksilber wird mit Zink ausgefällt und dann das Ammoniak überdestilliert.

IV. Kalidünger.

Die Verwendung der Kalisalze (über Gewinnung u. s. w. s. Kalisalze) als Düngemittel geschieht nur in ganz geringen Mengen in Form von Mischdüngern, sie werden fast immer von anderen Düngern getrennt gegeben (s. unter Mischdünger). Zur Düngung findet in Deutschland besonders Kainit neben Harlsalz mit 12,4–20% K_2O und sog. Düngesalz mit 20–42% K_2O Verwendung. Neuerdings wird viel schwefelsaure Kalimagnesia mit 21–26% K_2O verwendet. Chlorkalium mit bis zu 60% K_2O spielt nur eine untergeordnete Rolle. Für den Export kommt hauptsächlich schwefelsaures Kalium mit bis zu 52% K_2O in Betracht.

Der Verbrauch an Kalisalzen hat wie der aller anderen Düngemittel von Jahr zu Jahr zugenommen.

Galizien und Spanien sind die einzigen Länder, wo bisher neben Deutschland nennenswerte Funde gemacht sind. Alle Versuche des Auslandes, besonders von Amerika, sich aus eigenen Quellen die nötigen Kalisalze zu verschaffen, sind vollkommen erfolglos gewesen. Es hat sich bisher stets nur um Auffindung von Kaliumdoppelsilicaten gehandelt, die bis etwa 9% K_2O enthalten, aber in nahezu unlöslicher Form. Die weitestgehenden Düngungsversuche sind auch in Deutschland mit einem derartigen Doppelsilicat, dem Phonolithmehl, gemacht worden, aber bisher nur mit geringem Erfolg. Versuche, diese Silicate aufzuschließen, haben die Aussichten auch nicht verbessert.

Eine ganze Anzahl *A. P.* beansprucht die Umwandlung des Kalis in Silicaten in eine leichtlösliche Form, ist aber bisher ohne Bedeutung geblieben.

Wirkung und Anwendung. Die hauptsächlich in der deutschen Landwirtschaft zu Düngungszwecken verwendeten Kalisalze sind der Kainit und das 40%ige Kalisalz. Ersterer enthält nicht unbedeutende Mengen Chlor in Form von Kochsalz und Chlorkalium, und hierauf muß bei seiner Anwendung für die einzelnen Kulturpflanzen Rücksicht genommen werden. Die Rüben zeigen sich beispielsweise für eine Kochsalzgabe, wie sie ihnen im Kainit gegeben wird, recht dankbar; und auch bei der Düngung der Getreidearten mit Kainit sind bisher Schädigungen nicht beobachtet worden. Dagegen ist die Kartoffel gegen den Chlorgehalt des Kainits sehr empfindlich, und hier ist eine Kalidüngung nur in Form des 40%igen Salzes zu geben. Ist man dagegen gezwungen, auch die Kartoffeln mit Kainit zu düngen, so hat dies mit der Vorsicht zu geschehen, daß die Kalidüngung bereits im Herbst erfolgt, damit das Chlor über Winter ausgewaschen wird. Von den Böden eignen sich die leichten mehr für eine Düngung mit Kainit, während die besseren und schweren mit 40%igem Kalisalz zu düngen sind, da sie bei Anwendung von Kainit leicht verkrusten.

Analytisches. Für die Bestimmung des Kalis in den verschiedenen Kalisalzen hat die Verkaufsorganisation für Kalisalze in Deutschland, das KALISYNDIKAT G. M. B. H., Berlin, bestimmte Methoden¹ ausgearbeitet, die wohl in allen Laboratorien, wenn vielleicht auch mit kleinen Abänderungen, zur Anwendung gelangen.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß früher wohl ausschließlich die Bestimmung des Kalis mit Platinchlorid erfolgte, daß man aber jetzt vollständig dazuübergegangen ist, die Bestimmung des Kalis in den verschiedenen Kalisalzen nach der Überchlorsäuremethode auszuführen. Die Arbeitsweise nach dieser Methode ist bedeutend bequemer und billiger, ohne daß hierunter die Genauigkeit der Resultate leidet. Die Lösung des betreffenden Kalisalzes sauert man gegebenenfalls mit Salzsäure schwach an, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium, entfernt den Überschuß an Baryt durch Zusatz von Ammoniumcarbonat und etwa vorhandene Calciumverbindungen mit Ammoniumoxalat. Das Filtrat dampft man in einer Platinschale zur Trockne ein, trocknet bei etwa 105–110° im Trockenschrank und verjagt durch schwaches Glühen die Ammonsalze. Den Rückstand, der aus Chlornatrium und Chlorkalium besteht, löst man in wenig Wasser, spült in eine innen dunkel glasierte Porzellanschale über, dampft auf 20 *cm* ein, versetzt die Lösung mit der 1¹/₂-fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure und dampft so lange ein, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und weiße Nebel von Überchlorsäure aufsteigen. Den erkalteten Rückstand zerreibt man mit 96%igem Alkohol, dem 1 Vol.-% Überchlorsäure zugesetzt ist, ganz fein, filtriert durch einen Gooch- oder Neubauer-tiegel, wäscht zunächst mit überchlorsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol, trocknet und wägt als $KClO_4$. Der Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst, der Tiegel getrocknet und zurückgewogen.

Diese Methode gestattet gleichzeitig eine genaue Bestimmung des Natrons. In den Kalioh-salzen ist auch oft der Gehalt an Chlormagnesium bzw. an Magnesiumsalzen überhaupt zu ermitteln. Diese Bestimmung erfolgt nach folgender Methode: 25 *g* Kalisalz werden im 0,5 *l*-Kolben in etwa 300 *cm* Wasser gelöst, mit 10 *cm* kohlenstofffreier 2 *n*-Kalilauge versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Nachdem man filtriert hat, titriert man 50 *cm* unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure zurück. Eine in der Praxis bewährte und sehr genaue Methode zur Bestimmung des Gesamtmagnesiums ist die von PRECHT: 10 *g* des fein zerriebenen Kalisalzes kocht man in einem mit etwa 350 *cm* Wasser gefüllten 500 *cm*-Kolben etwa 1 Stunde lang, versetzt nach dem Erkalten mit 50–60 *cm* kohlenstofffreier 2 *n*-Kalilauge und entfernt sodann vorhandene Kalkverbindungen durch Zusatz von 20 *cm* einer 10%igen Kaliumoxalatlösung. Dann füllt man zur Marke, schüttelt kräftig durch und filtriert unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregel, daß man hierbei den Kolben gut verschließt. 50 *cm* Filtrat werden unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure titriert und zu dem gefundenen Magnesiumsulfat 0,2% hinzuaddiert. Die Bestimmung der Feuchtigkeit erfolgt beim Chlorkalium und bei den sonstigen *konz.* Kalisalzen in der Weise, daß man 10 *g* Substanz im geschlossenen Platintiegel etwa 10 Minuten bei dunkler Rotglut erhitzt. Bei den chloarmagnesiumreichen Kalisalzen verhütet man eine beim Glühen erfolgende Zersetzung des Chloarmagnesiums dadurch, daß man die Substanz mit gut geglühtem gebrannten Kalk oder mit Bleioxyd bedeckt.

¹ Offizielle Methoden des Kalisyndikats, 1910.

V. Kalkdünger.**a) Kalksteinmehl und Mergel.**

Die beiden Düngemittel, von denen das Kalksteinmehl durch Mahlen aus dem Kalkstein gewonnen wird, während sich der Mergel als solcher in der Natur findet, enthalten das Calcium in Form von kohlensaurem Kalk. Der gemahlene Kalkstein sowie auch der reine Kalkmergel weisen gewöhnlich einen Gehalt von 95 bis 98 % an kohlensaurem Kalk auf; die meisten Mergel, die durch sandige und tonige Beimengungen verunreinigt sind, haben jedoch einen erheblich niedrigeren Kalkgehalt. Bei höherem Gehalt des kohlensauren Kalkes an kohlensaurer Magnesia spricht man von dolomitischen Kalken. Der Gehalt an kohlensaurer Magnesia kann sehr verschieden sein; er kann von wenigen % bis zu 40 % und darüber schwanken. Im allgemeinen kann man sagen, daß die dolomitischen Kalksteinmehle und Mergel den reinen Kalksteinmehlen und Mergeln gleichwertig sind. Von großer Bedeutung für die feine Verteilung des Kalkes im Boden, wodurch seine Wirkung erheblich beeinflußt wird, ist sein Feinheitsgrad. Aber gerade in dieser Beziehung entsprechen die in den Handel gebrachten Kalksteinmehle und gemahlene Kalkmergel nicht immer den an sie gestellten Anforderungen. Man sollte daher bei diesen Produkten einen durchschnittlichen Feinheitsgrad von 70 % verlangen.

b) Stückkalk, gemahlener Stückkalk und Körnerkalk.

Während die beiden vorgenannten Düngemittel den Kalk in Form von kohlensaurem Kalk enthalten, findet er sich bei den hier genannten in Form von Calciumoxyd vor. Durch Befeuchten mit so viel Wasser, daß es vollständig gebunden wird, zerfällt der Kalk in ein feines Pulver, das Kalkhydrat, das durch Aufnahme von Kohlensäure wieder in kohlensauren Kalk übergeht. Der Gehalt an CaO soll bei guter Ware durchschnittlich 85–90 % betragen. Die Form, in der diese Kalksorten auf den Markt gebracht werden, ist entweder der Stückkalk, oder der gemahlene Stückkalk oder auch in neuerer Zeit der Körnerkalk. Während dieser letztgenannte, der aus erbsengroßen bis haselnußgroßen Stücken besteht, den Vorteil besitzt, daß er sich bequem mit der Maschine streuen läßt, hat er andererseits den großen Nachteil, daß er im Boden nicht genügend zerfällt. Hierdurch wird seine feine Verteilung unmöglich, und steht er daher in seiner Wirkung gegen die bereits genannten Kalkdünger zurück.

Zu erwähnen ist noch, daß man sehr gute Erfolge durch Verwendung einer Mischung von kohlensaurem Kalk und Ätzkalk, wie diese unter der Bezeichnung Lüneburger präparierter Kalkdünger von den LÜNEBURGER DÜNGEKALKWERKEN RUDOLF BLUNCK in den Handel gebracht wird, erzielt hat.

c) Gips.

In seiner Wirkung steht der Gips gegen die bisher besprochenen Kalkdünger erheblich zurück; daher geht seine Verwendung zu Düngungszwecken immer mehr zurück.

d) Kalkhaltige Düngemittel, die als Rückstände in landwirtschaftlich-technischen und industriellen Betrieben gewonnen werden.

1. Scheideschlamm der Zuckerfabriken. Dieser enthält den größten Teil des Kalkes in Form von kohlensaurem Kalk, und nur ein kleiner Teil kommt in Form von Ätzkalk vor. Außer dem Kalk enthält der Scheideschlamm von anderen Pflanzennährstoffen hauptsächlich noch Stickstoff und Phosphorsäure. Wegen seines hohen Wassergehalts verträgt der Scheideschlamm keine hohen Transportkosten und hat daher mehr örtliche Bedeutung, wo er auf leichten und mittleren Böden recht gute Wirkung zeigt.

2. Rückstände der Pottaschefabrikation. Neben geringen Mengen Gips enthalten diese den Kalk in Form von kohlensaurem Calcium; außerdem auch nicht unbedeutende Mengen Kali.

15

organischen Manganverbindungen recht gute Wirkungen erzielt. Dagegen sind wiederum die Manganverbindungen, in denen das Mangan als elektronegatives Element auftritt, stark giftig. Die Höhe der Mangandüngung beträgt im allgemeinen 20–30 kg auf das ha. Freilich haben auch bedeutend stärkere Gaben, namentlich auf kranken Böden, sehr gute Resultate gezeitigt, während andere Forscher schon bei Verwendung erheblich niedrigerer Mengen als der eben angeführten schlechte Erträge beobachtet haben. Außer der Zusammensetzung des Bodens hat die Witterung und nicht zuletzt auch die zum Anbau kommende Pflanze selbst einen großen Einfluß auf die Wirkung der Mangandüngung. Die bei der Anwendung der Reizdüngemittel erzielten Resultate schwanken so stark, daß man sich über diese noch kein abschließendes Urteil bilden kann. Jedoch darf man wohl schon heute sagen, daß die fabrikatorische Herstellung und landwirtschaftliche Anwendung der Reizstoffe niemals an die der anderen Kunstdüngemittel heranreichen wird.

VII. Anwendung der künstlichen Düngemittel.

Die in den vorliegenden Kapiteln besprochenen Kunstdüngemittel enthalten in der Hauptsache die Pflanzennährstoffe: Phosphorsäure, Stickstoff, Kali und Kalk. Zu ihrem Wachstum bedürfen die Pflanzen jedoch noch weiterer chemischer Elemente bzw. Verbindungen. Von diesen stehen Wasser, Kohlensäure, Magnesia, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Chlor, Natrium, Kieselsäure fast immer den Pflanzen im Boden bzw. in der Luft in ausreichender Menge zur Verfügung. Das Unterbringen des Kalkes erfolgt in der Regel im Herbst oder über Winter, u. zw. für sich allein, da er sich mit den meisten anderen Kunstdüngemitteln ohne schädliche Folgen für diese nicht mischen läßt. Erst einige Wochen nach der Kalkdüngung streut man die anderen Kunstdüngemittel aus. Welche Düngemittel für die betreffende Kulturpflanze sowie für die gegebene Bodenart anzuwenden sind, ist bereits in den einzelnen Kapiteln auseinandergesetzt worden. Ebenso sind hier auch schon nähere Angaben über die günstigste Unterbringungszeit gemacht worden; allgemein gültige Grundsätze lassen sich hierfür nicht aufstellen. In den meisten anderen Fällen wird es ratsam sein, zwischen der Düngergabe und der Aussaat einige Zeit vergehen zu lassen, damit die einzelnen Düngemittel sich erst im Boden umsetzen können und durch das Einwirken einer zu konz. Nährstofflösung die Samen bzw. jungen Pflänzchen im Wachstum nicht gehemmt werden. Darauf, daß sich unter gewissen Bedingungen auch eine sog. „Kopfdüngung“, bei der die betreffenden Kunstdüngemittel über die bereits eingesäte oder gar schon aufgegangene Saat ausgestreut werden, als sehr empfehlenswert erwiesen hat, ist bereits an anderer Stelle näher eingegangen worden. Seit vielen Jahren ist man zur Anwendung sog.

Mischdünger“ übergegangen. Nur in den seltensten Fällen kommt man mit der Anwendung eines Nährstoffs aus. Fast immer erweist es sich als nötig, dem Boden 2 oder gar alle 3 Pflanzennährstoffe (Stickstoff, Phosphorsäure und Kali) zuzuführen. In diesem letzten Fall spricht man von einer „Volldüngung“. So haben sich im Laufe der Jahre für gewisse Kulturpflanzen auch bestimmte Mischdünger besonders rentabel erwiesen, die natürlich nach den örtlichen Verhältnissen und den zum Anbau gelangenden Kulturpflanzen in ihrer Zusammensetzung verschieden sind. Diesem Umstand Rechnung tragend, bringen die Kunstdüngerfabriken derartig fertigmischte Kunstdünger in den Handel. Freilich sind auch Bestrebungen im Gang, den Landwirten den Ankauf fertiger Mischdünger zu widerraten und sie zur Selbstherstellung derartiger Düngermischungen zu bestimmen.

Dagegen spricht aber:

1. Es ist in landwirtschaftlichen Kreisen nicht genügend bekannt, welche Düngemittel gemischt werden dürfen (vgl. Abb. 84). Ein Versehen in dieser Richtung bedingt oft große Verluste.
2. Die Herstellung der Mischdünger fällt in eine Zeit, in der dem Landmann die hierzu erforderlichen Arbeitskräfte nicht in der genügenden Anzahl zur Verfügung stehen.
3. Von großer Bedeutung für die Wirkung der Mischdünger ist die Verteilung der einzelnen Nährstoffe in diesen. Es ist aber selbstverständlich, daß bei einer Mischung von Hand durch zum Teil ungeübte Leute die Mischung niemals eine solche sein kann, wie bei fabrikatorischer Herstellung mittels eigens für diesen Zweck geschaffener Maschinen.

Es ist daher anzunehmen, daß die oben angeführten Gründe und die mit dem fertig bezogenen Mischdünger erzielten günstigen Resultate die Landwirte dazu bestimmen werden, auch in Zukunft ihrer alten Gewohnheit treu zu bleiben und nur fertige Mischdünger zu beziehen.

Welche Steigerung durch die Anwendung künstlicher Düngemittel die Ernteerträge einiger unserer wichtigsten Kulturpflanzen erfahren haben, ist bereits auf Seite 225 gezeigt worden. Freilich darf man hieraus nicht folgern, daß sich durch eine weitere Zuführung von Kunstdüngemitteln die Erträge ins Unermeßliche steigern lassen. Bei einem derartigen Verfahren würde bald ein Punkt erreicht werden, bei dem die Anwendung der Kunstdüngemittel sich unrentabel gestaltet.

Auf dieser Tatsache beruht das „Gesetz vom Minimum“, das kurz folgendes besagt: Das Gedeihen der Pflanzen und damit auch die Höhe der Ernte wird von demjenigen Wachstumsfaktor (Pflanzennährstoff, aber auch Wärme und Licht) bestimmt, der jeweilig in geringster Menge vorhanden ist. Trotzdem wird aber der Verbrauch an chemischen Düngemitteln ständig steigen. Gibt es doch eine Reihe von Landwirten, die sich bisher der Verwendung des Kunstdüngers gegenüber noch ablehnend verhalten, die sich aber durch die hierbei erzielten günstigen Resultate dazu werden bestimmen lassen, auch in ihrer Wirtschaft Kunstdüngemittel zur Verwendung zu bringen. Ebenso bietet auch die in großem Umfang in Angriff genommene Urbarmachung der Ödländereien den Düngerfabriken für die Zukunft ein weiteres sicheres Absatzgebiet.

So unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß auch in Zukunft die Künstdüngerindustrie ihre bisherige Stellung im Weltmarkt und in der chemischen Großindustrie behaupten, wenn nicht noch mehr ausbauen wird.

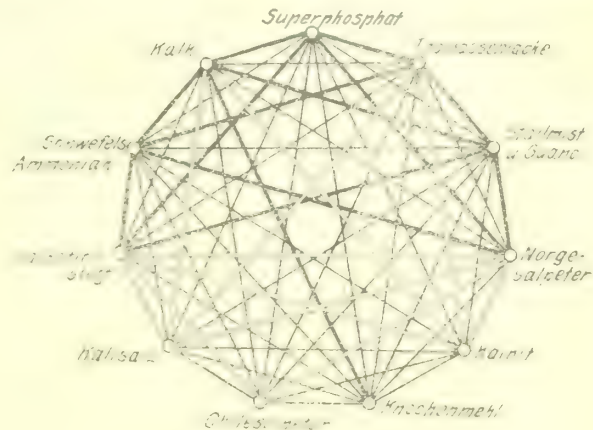


Abb. 84.
Schematische Darstellung der Mischungsfähigkeit der Düngemittel.

In obiger Abbildung sind die Verhältnisse derart dargestellt, daß Düngemittel, die aus gewissen Gründen überhaupt nicht gemischt werden dürfen, mit einer starken Linie verbunden sind. Solche Düngemittel, die nur unmittelbar vor dem Ausstreuen gemischt werden dürfen, sind mit einer Doppellinie verbunden. Wenn eine schwache Linie die Düngemittel verbindet, so können diese unbedenklich gemischt und im Gemisch auch beliebig lange Zeit aufbewahrt werden.

Statistik¹.

Welterzeugung an natürlichen Phosphaten (in t).

1903	2 441 000	1909	5 012 000
1904	2 462 000	1910	5 345 000
1905	3 956 000	1911	6 055 000
1906	4 116 000	1912	6 900 000
1907	4 738 000	1913	6 925 780 (geschätzt).
1908	5 317 000		

¹ Eine sehr gute Zusammenfassung über den Weltmarkt in künstlichen Düngemitteln über die Jahre 1912–1914 findet sich in *Z. angew. Ch.* 1915, III, 365, 369.

Phosphatförderung (in 1000 kg) in einigen wichtigen Ländern.

Land	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Amerika	100 871	1 004 418	1 064 210	2 085 586	2 251 459	2 413 032	2 503 186
Tunis	352 688	455 797	559 645	796 000	1 069 000	1 300 500	1 223 512
Algier	320 834	343 317	334 784	323 531	315 000	452 060	351 491
Frankreich	475 783	423 521	376 720	469 408	375 000	485 607	397 903
Belgien	184 120	202 480	191 305	152 140	181 230	198 030	205 260
Oceanien	124 818	148 194	211 032	253 335	300 000	561 160	412 182
Verschiedene Länder	31 352	47 060	58 833	57 598	76 335	74 922	60 473
							64 900
							69 050
							10 000

Deutschlands Einfuhr und Ausfuhr von Rohphosphat (in t).

Land	1908	1909	1910	1911	1912	1913
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Belgien	101 875	4,5	70 054	24,2	103 384	44,1
Italien	2	0,3	474	0,3	730 600	0,7
Österreich-Ungarn	396	794	425	167	571	101
Rußland (ohne Finnland)	104	56,7	7,3	172	68,6	344,7
Dänemark	218	640	7,3	6,5	612	0,2
Schweden und Norwegen	316	128	622	109	5,0	714
Frankreich	17 843	99,2	1 196	17,6	13,0	544
Großbritannien	103,9	4,3	35,8	7,9	15 682	30,3
Niederlande	38,1	62,2	367	148	2,6	12,3
Algerien	109 632	—	198 361	—	163	5,8
Tunis	23 546	—	27 738	—	146 768	164 692
Vereinigte Staaten von Amerika	431 699	14,8	335 475	—	19 261	0,5
Australischer Band	3 245	—	1 676	—	378 779	—
Christmas-, Salomon- und andere Südseeinseln	122,7	—	—	—	20 804	—
Deutsch-Neuguinea	10 774	—	—	—	342 619	—
					49 248	—
					19 715	—
					116 205	—
					52 016	—
					44 257	—

Weltproduktion an Superphosphaten (in t).

	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
.000	4 620 600	5 130 900	5 863 500	6 463 440	8 003 860	9 158 300	8 710 200	9 604 200			
1901	4 632 003	5 863 500	6 463 440	8 003 860	9 158 300						
1902	4 889 820	6 463 440	8 003 860	9 158 300							

Superphosphatproduktion (in t), getrennt nach den wichtigsten Erzeugungsländern

L a n d	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Amerika	1 452 000	1 605 000	1 710 000	1 652 400	2 016 600	2 210 400	2 304 000	2 838 400		3 248 600	3 248 000
Frankreich	1 053 000	1 234 800	1 314 000	1 320 300	1 632 600	1 848 600	1 641 600	1 634 400		1 950 000	1 920 000
Deutschland	765 000	831 600	873 000	837 000	1 105 200	1 191 600	1 267 200	1 353 600		1 718 400	1 818 700
England	655 200	689 400	772 200	786 600	909 000	937 800	807 300	756 900		840 000	820 000
Italien	392 400	453 000	455 400	595 800	797 400	1 020 600	928 800	806 400		1 019 000	972 400
Belgien	208 800	223 200	234 000	208 800	234 000	334 800	349 200	349 200		450 000	450 000
Österreich-Ungarn	57 600	86 400	108 000	140 400	135 900	171 900	200 700	221 400		250 000	265 000
Spanien	51 300	43 200	75 600	88 200	167 400	180 000	156 600	208 800		210 000	225 000
Rußland	43 200	41 400	40 500	39 600	67 680	80 000	64 800	88 200			
Skandinavien	—	—	127 800	—	—	198 900	146 700	144 000		168 478	174 390

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Superphosphaten (in t).

L a n d	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Belgien	46 295	1 411	45 010	938	50 942	1 286	32 956	507	33 095	836	26 540	52
Frankreich	2 678	6 212	3 852	5 606	2 331	7 984	1 420	5 380	1 579	6 877	583	45 088
Großbritannien	10,3	373	78,4	2016	238	885	4 248	571	55,8	1 634	4 885	1 057
Niederlande	15 363	5 910	22 699	8 708	15 100	13 725	18 578	13 954	19 531	9 936	20 453	5 260
Schweiz	1 791	16 448	1 914	17 123	2 013	17 528	2 421	17 089	1 970	17 437	2 131	15 201
Dänemark	657	25 630	1 012	26 531	773	18 672	974	17 782	708	30 397	249	43 481
Österreich-Ungarn	437	44 746	1 085	48 151	1 788	65 330	2 248	61 218	1 445	65 448	1 111	67 956
Schweden	61,6	71,8	—	137	1 898	16,8	2 785	18,3		5 855		126
Vereinigte Staaten von Amerika	21,3	893	31,4	5 440	145	6 828	1 989	7 957	1 502	5 414	627	4 216
Europäisches Rußland	4 562	19 065	4 680	42 276	3 639	71 408	2 855	80 196	2 433	100 384	1 581	108 891

Welterzeugung an Thomasschlacke (in t).

	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
	1 561 000	1 490 000	1 808 000	2 241 000	2 103 000	2 318 000	2 560 000	2 747 000	2 522 000	2 909 000	2 892 000	2 892 000	2 892 000	4 144 000
														(4 453 000)

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Thomasschlacke (in t).

Land	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Belgien	123 674	26 095	186 885	14 612	244 149	14 892	273 912	22 908	265 128	22 630	280 898	24 818
Frankreich	64 574	5 937	78 118	3 642	88 665	2 112	124 898	5 560	100 096	9 014	141 318	45 088
Großbritannien	8 150	0,9	13 093	509	10 513	0,7	3 884	—	4 068	25,1	4 885	29,5
Niederlande	452	88 275	963	86 006	703	104 257	733	132 078	3 070	150 973	8 943	181 991
Osterreich-Ungarn	367	99 442	137	138 197	183	135 888	274	132 815	361	19 055	4 973	220 354
Rußland	—	24 859	—	29 523	—	52 211	—	78 090	—	118 580	—	115 887
Schweden	—	48 365	—	42 103	—	38 782	12,2	35 702	32,7	48 739	10,5	48 476
Italien	—	36 747	—	30 048	—	41 826	—	61 441	—	71 439	—	33 314
Norwegen	—	3 875	—	55,4	—	4 495	—	4 042	—	10 061	—	7 802
Schweden	—	5 483	—	0,2	—	412	—	644	—	510	—	1 207
Vereinigte Staaten von Amerika	—	1 552	—	6 409	—	7 525	—	7 181	48,0	13 727	23,3	10 548

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Knochenmehl (in t).

Land	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Belgien	3 231	944	2 335	657	1 507	2 176	1 621	970	1 914	800	604	1 163
Osterreich-Ungarn	3 168	4 302	5 178	2 727	7 270	2 446	4 236	8 629	4 517	8 246	6 099	3 032
Rußland	11 264	8,9	11 784	11,4	16 269	31,2	11 344	31,6	12 521	40,7	8 503	130
Niederlande	1 248	1 521	1 488	849	1 473	3 301	923	1 465	1 008	1 308	768	1 197
Schweden	—	4 102	—	1 968	—	1 036	367	2 407	104	2674	174	2 860
Britisch-Indien	8 620	—	10 485	—	8 947	88,7	11 264	—	14 218	—	—	—
Schweiz	43,4	1 999	63,4	1 669	60,6	1 244	166	744	13,5	1 440	21,4	1 354
Vereinigte Staaten von Amerika	63,4	695	138	5 019	333	5 557	354	6 518	352	6 828	237	8 284
Großbritannien	360	826	1 140	1 760	844	1 568	308	3 732	552	2 265	812	3 718
Italien	—	1 893	—	785	—	423	—	429	0,9	840	20,2	1 354
Frankreich	10,5	2 569	39,0	1 958	10,3	1 774	3,1	1 045	20,8	1 960	11,7	6 334

Deutschlands Gesamt-Ein- und Ausfuhr von Knochenmehl.

J a h r	Einfuhr t	Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Wert in 1000 M.	J a h r	Einfuhr t	Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Wert in 1000 M.
1872	6 663	—	1 350	—	1900	23 387	2 339	14 024	1 492
1875	12 829	—	2 064	—	1901	29 446	—	14 921	—
1880	7 314	—	646	—	1902	35 254	—	11 876	—
1885	11 019	—	729	—	1903	25 704	—	13 567	—
1890	37 425	4 117	3 424	411	1904	27 286	—	15 726	—
1891	27 326	3 006	5 189	623	1905	30 502	—	14 581	—
1892	24 776	2 707	9 820	1 179	1906	36 709	—	19 148	—
1893	33 450	4 016	5 413	704	1907	36 730	3 489	18 333	1 742
1894	34 634	4 156	8 492	1 104	1908	28 236	2 682	19 174	1 821
1895	24 334	2 433	11 177	1 229	1909	33 113	3 146	18 191	1 728
1896	25 183	2 518	11 882	1 307	1910	37 697	3 581	21 542	2 154
1897	28 277	2 262	13 240	1 192	1911	32 161	3 538	28 326	3 147
1898	26 757	2 408	12 051	1 295	1912	36 842	4 237	28 925	3 029
1899	25 985	2 599	10 965	1 206	1913	30 845	3 470	32 454	2 977

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Fischmehl (in t).

L a n d	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Großbritannien	4 470	68,5	8 738	20,8	16 339	229	21 427	35,9	22 722	58,7	27 624	(unvollständig gemeldet
Britisch-Indien	2 791	—	2 732	—	3 436	—	3 527	—	4 406	—	—	—
Argentinien	1 615	0,2	4 037	0,2	3 146	0,8	3 186	—	4 600	3,3	—	—
Vereinigte Staaten von Amerika	398	—	177	176	948	1 415	639	845	1 610	38,8	718	428
Niederlande	108	9 141	35,3	9 280	16,6	9 263	254	5 383	259	7 988	883	10 855
Schweiz	6 773	153	5 346	119	4 769	204	3 279	215	2 954	239	2 081	435
Österreich-Ungarn	781	1 464	740	1 359	691	1 010	1 557	1 228	1 482	1 807	2 235	2 254
Uruguay	4 324	—	3 408	—	3 145	—	2 051	—	2 206	—	—	—

Düngemittel, künstliche.Die Gewinnung von *Guano* in Peru hat betragen (in t):

1905	68 000	1908	49 000	1911	69 587
1906	59 000	1909	28 000	1912	72 305
1907	82 000	1910	32 000	1913	74 337

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von *Guano* (in t).

L a n d	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Belgien	156	—	20,4	—	14,8	—	74,9	—	287	—	42,3	—
Österreich-Ungarn	1,1	284	13,5	136	3,0	170	2,0	179	10,5	220	—	213
Niederlande . . .	239	306	276	250	227	101	257	346	238	127	241	61,1
Peru	32 472	—	27 203	—	25 429	—	32 219	—	24 834	—	27 531	?

Salpeter s. Natriumnitrat.*Welterzeugung an Kalksalpeter* (Norgesalpeter) (in t).

1903	25	1908	15 000	1912	51 700
1904	550	1909	25 000	1913	73 000
1905	1 600	1910	25 000	1914	75 000 ¹
1907	15 000	1911	25 000		

*Welterzeugung an Kalkstickstoff*² (in t).

1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914
500	2200	8300	16 000	30 000	52 000	95 000	139 000	209 000 ³

Welterzeugung an Ammoniumsulfat (in t).

Die Erzeugung von 1896–1911 vgl. Bd. I, 419.

J a h r	Deutschland	Groß-britannien	Vereinigte Staaten	Frankreich	Übrige Länder	Ganze Welt
1912	492 000	394 226	149 700	69 100	151 400	1 256 426
1913	549 000	438 932	176 900	75 400	172 200	1 412 032
1914	500 000	427 756	166 014	?	200 000	(1 293 770)

Gesamtabsatz von Kalisalzen (in t) für Landwirtschaft (in reinem Kali).

L a n d	1905	1906	1907	1908	1909
Deutschland	202 109	228 485	240 779	272 989	305 960
Andere Länder	205 051	241 883	233 815	236 343	284 067
Zusammen	407 160	470 368	474 594	509 332	590 027

L a n d	1910	1911	1912	1913
Deutschland	359 336	422 341	463 383,6	536 102,6
Andere Länder	406 873	425 734	440 375,4	467 810,6
Zusammen	766 209	848 075	903 759,0	1 003 913,2

¹ Ausfuhr Norwegens.² Über den Verbrauch in der deutschen Landwirtschaft s. Bd. III, 219.³ Geschätzt.

Deutschlands Ausfuhr von Abtrahnsalzen (in t).

Land	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Belgien	38847	48114	33558	44395	49906	58166
Dänemark	5745	6916	6493	13153	11487	28305
Frankreich	32772	32308	31634	42247	55318	77335
Großbritannien	78121	80111	52704	58302	46431	136908
Niederlande	143047	134120	148281	145999	171828	203562
Österreich-Ungarn	47686	54675	49423	55464	90433	104819
Rußland	30450	39413	55003	72490	89371	84313
Schweden	51467	49799	56020	52890	79448	100849
Schweiz	13883	13763	10671	11141	14620	13301
Vereinigte Staaten von Amerika	346731	469963	721246	642573	650298	812538
Spanien	6097	4470	4947	7519	4740	8524

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von schwefelsaurem Kalium (in t).

Land	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr
Frankreich	—	4450	—	6231	—	8742	—	15096	—	12120	—	18496
Großbritannien	—	4658	—	4998	—	6673	—	6675	—	5739	—	13887
Italien	—	2677	—	3256	—	4573	—	4853	—	6182	—	6982
Spanien	—	2919	—	2817	—	3290	—	5702	—	4064	—	6966
Niederlande	—	948	—	784	—	807	—	1858	—	1854	—	1528
Vereinigte Staaten von Amerika	—	25957	—	34561	—	39793	—	56893	—	35366	—	53674
Europäisches Rußland	20,8	396	21,1	589	19,8	297	5,2	665	0,3	871	—	668
Belgien	—	556	—	976	—	890	—	1147	—	1361	—	1870
Österreich-Ungarn	138	6,8	78,0	79,8	44,3	19,3	51,9	96,2	34,9	11,5	43,6	15,8

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von schwefelsaurer Kali-Magnesia (in t).

Land	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr	Ein-fuhr	Ausfuhr
Dänemark	—	1047	—	1263	—	1127	—	3935	—	1063	—	—
Frankreich	—	936	—	499	—	683	—	933	—	709	—	1075
Großbritannien	—	9782	—	11708	—	13072	—	14288	—	391	—	1427
Niederlande	5,6	14415	123	14140	—	26677	14,9	44786	0,9	30818	34,9	33259
Österreich-Ungarn	1,3	8746	1,2	12425	0,1	15146	9,8	22448	5,9	461	—	10
Europäisches Rußland	—	2202	—	3286	—	10980	—	16772	—	395	—	—
Schweden	—	33197	—	29227	—	35306	—	32033	—	267	—	—
Vereinigte Staaten von Amerika	—	59869	—	63845	—	92415	—	143775	—	14172	—	22298
Norwegen	—	625	—	446	—	123	—	576	—	—	—	10

Steigerung des Absatzes in künstlichen Düngemitteln.

	In den Jahren	Durchschnittliche jährliche Absatzsteigerung in %		In den Jahren	Durchschnittliche jährliche Absatzsteigerung in %
Phosphate	1901–1911	7,5	Guano	1901–1911	3,7
Florida-Phosphate . .	1901–1911	17,4	Chilesalpeter	1901–1911	6,8
Algier-Phosphate . . .	1901–1911	2,0	Norgesalpeter	1903–1911	170,0
Tunis-Phosphate . . .	1901–1911	24,0	Kalkstickstoff	1907–1912	212,0
Oceanien-Phosphate . .	1901–1911	28,0	Ammoniumsulfat . . .	1901–1911	10,5
Superphosphat	1900–1910	7,8	Kali	1891–1900	10,0
Thomasmehl	1900–1910	8,0	Kali	1901–1911	11,0

Preisbewegung der Handelsdünger¹.

Es kosten 1 kg Stickstoff und Phosphorsäure in den Jahren 1890–1915 in Pfennigen (berechnet aus dem Mittel des ersten und zweiten Halbjahrs):

Jahr	Im Chilesalpeter 15,5% N frei Hamburg	Im schwefelsauren Ammoniak 20,5% N frei Bord Hamburg	Im Kalkstickstoff 17–20% N	Im Norgesalpeter ca. 13% N ab Hamburg	Im Ammoniak-Superphosphat 9:9 ab Brandenburg		Im Superphosphat 17–19% P ₂ O ₅ ab Brandenburg	Im Thomaspophosphatmehl 14–20% P ₂ O ₅ frei ab Diedenhofen und Rote Erde
	1 kg N	1 kg N	1 kg N	1 kg N	1 kg N	1 kg P ₂ O ₅	1 kg P ₂ O ₅	1 kg P ₂ O ₅
1890 . .	111	—	—	—	153	64	64	21,6
1891 . .	106	—	—	—	147	62	62	22
1892 . .	111	—	—	—	126	47	47	22
1893 . .	114	—	—	—	122	43	43	22
1894 . .	117	—	—	—	161	43,5	45,5	22,5
1895 . .	104	—	—	—	129	38	38	24
1896 . .	98	—	—	—	105,5	32	32	24
1897 . .	98	—	—	—	93,5	31	31	24
1898 . .	93	96 ²	—	—	115	33,5	33,5	23
1899 . .	94 ^{1/2}	112,80	—	—	127,5	39,5	39,5	22,5
1900 . .	104	112,50	—	—	131	39	39	23,5
1901 . .	110 ^{1/2}	107,35	—	—	127	36	36	21,5
1902 . .	117	118,60	—	—	133	35,5	35,5	25,5
1903 . .	112	126,10	—	—	136	32,5	32,5	24,75
1904 . .	127 ^{1/2}	124,20	—	—	136	31 ⁵	30,5	22
1905 . .	129	128,40	—	—	144,5	32,5	32	22
1906 . .	133 ^{1/2}	124,40	115	—	146,5	35	34,5	23
1907 . .	144	121	112	—	147	38,5	38	24,5
1908 . .	134 ^{1/2}	119,20	112	148,25	143	39,5	39	25,75
1909 . .	116 ^{1/2}	115,30	107	123	133	34,5	33	26,75
1910 . .	114	123,10	105	113,75	127	30	30	25
1911 . .	125 ^{1/2}	136	104	132,25	145,5	34,5	34	24,5
1912 . .	131	145	109,50	134,75	152	35	34	23,5
1913 . .	138	138,20	118	137	143,5	34,5	33,5	24,5
1914 . .	130 (1. Sem.)	—	116–180	—	1. S. 142 2. S. 187	34	33	25
1915 . .	—	—	140–160 ³	—	1. S. 246–220 ⁴	43–70	42	28,5

¹ Nach: Die Ernährung der Pflanze, 1915, 188. — ² Nach HARTWIG, Die Bedeutung eines Stickstoffmonopols für Deutschland. Carl Heymann, Berlin 1915. — ³ Norwegischer Kalkstickstoff mit 17–20% N wird Dezember 1915 ab Stettin mit 226 Pf. gehandelt. — ⁴ Vereinbarter Höchstpreis im preußischen Landwirtschaftsministerium 208 Pf. ⁵ Von diesem Zeitpunkt an haben Zuschläge von 1/2–1 Pf. stattgefunden.

Literatur: L. MEYN, Die natürlichen Phosphate. Leipzig und Halle 1873. — P. WAGNER, Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877. — S. PICK, Die künstlichen Düngemittel. Wien. 1878–1898. 1. 3. Aufl. — W. COHN, Die künstlichen Düngemittel. Braunschweig 1883. — M. ULLMANN, Die wasserlösliche Phosphorsäure. Hamburg 1893. — M. BARTH, Die künstlichen Düngemittel. Berlin 1893. — L. SCHUCH, Die Fabrikation des Superphosphats. 3. Aufl. 1909. — M. ULLMANN, Die deutsche chemische Düngerindustrie. 1905. — V. GRUIBER, Die Superphosphatfabrikation. Halle a. S. 1905, 1907. — AUG. WUSNER, Thomasschlacke. Wien 1896. — FR. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen. — GROSSMANN, Ernährung der Pflanzen. — P. KRISCH, Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln. — HEIDEN, Düngerlehre. — L. SEIDLER, Die Gewinnung des Stick-

stoffs aus der Luft und die Bedeutung der daraus hergestellten Düngemittel für die Landwirtschaft. (Fühlings Landw. Zeitung 1915, 543.) — L'engrais, Lille. — Die Phosphatindustrie, Intern. Wochenschrift, Amsterdam. — Zentralblatt für die Kunstdüngerindustrie, Mannheim. — Kunstdünger- und Leim-Zeitung. — Saaten-, Dünger- und Futtermittelmarkt. W. Möller und L. Seidler.

Dunkelbraunsalz G und R extra (M. L. B.), 1910, sind besonders farbstarkes Bismarekbraun bzw. Chrysoidin. Die Stoffe werden mit ihrer verdickten Lösung geklotzt und getrocknet; darauf wird in dem Entwicklungsbad von Diazoparanitranilin ein echtes Braun erzeugt, das mit Hydrosulfit gut ätzbar ist. *Ristenpart.*

Dunkelgrün in Teig (Cassella), in Pulver (Griesheim) entspricht Chlorin (Durand) (Bd. III, 479). *Ristenpart.*

Dünnsaft s. Zucker.

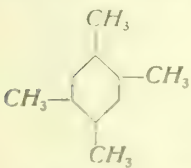
Duotal ist Guajacolcarbonat (s. d.). *Zernik.*

Duplexdruck s. Reproduktionsverfahren.

Duralumin, Aluminiumlegierung der DÜRENER METALLWERKE A.-G. Düren i. Rhld., mit 0,5 % Magnesium, 3,5–5,5 % Kupfer, 0,5–0,8 % Mangan (nach L. M. COHN, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, 1910, 643, bzw. Elektrotechnik und Maschinenbau, 1911, Heft 39 und 40), dient zur Herstellung von Gegenständen, die bei hoher Festigkeit und Zähigkeit geringes spez. Gew. und hohen Widerstand gegen Witterungseinflüsse, Feuchtigkeit, Wasser und verdünnte Säure besitzen sollen. *Oberhoffer.*

Duranametall ist eine dem Deltametall ähnliche, jedoch kupferreichere, denselben Zwecken dienende Legierung mit 65 % Kupfer, 2 % Zinn oder Antimon, 30 % Zink, 1,5 % Aluminium und 1,5 % Eisen. *Oberhoffer.*

Durol, 1, 2, 4, 5- (s-) Tetramethylbenzol, kommt im Steinkohlenteer vor (K. F. SCHULZE, B. 18, 3032 [1885]; 20, 409 [1887]) und stellt eine campherähnlich riechende, blätterige Krystallmasse oder monokline Krystalle vom *Schmelzp.* 79,5° dar. *Kp* 193–195°. *D*²⁰ 0,8380.



Die Substanz sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwerer in kaltem Eisessig. Mit Chloranil und Bromanil bildet sie charakteristische Doppelverbindungen (P. PFEIFFER, A. 404, 6, 7, 17, 18 [1914]). Die Oxydation liefert unter anderem Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$. Genaue Untersuchung des Kohlenwasserstoffs s. R. WILLSTÄTTER und H. KUBLI (B. 42, 4151 [1909]). Durol kann in das isomere 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Pheinitol) umgelagert werden (O. JACOBSEN, B. 19, 1209 [1886]; V. MEYER und W. MOIZ, B. 30, 1278 [1897]). Zur Darstellung leitet man bei 80–85° Chlormethyl durch ein Gemisch von 5 T. o- oder p-Xylol oder Pseudocumol und 1 T. Aluminiumchlorid (O. JACOBSEN, B. 14, 2629 [1881]). Die Verbindung ist ohne technisches Interesse. *G. Cohn.*

Dürstenblut (auch Dürschenöl) ist eine heimische Bezeichnung für das rohe Ichthyöl.

Düsen, Streudüsen, sind Apparate zur Zerstäubung, d. h. zur Zerteilung von Flüssigkeiten in mehr oder weniger feine Tröpfchen, sie heben also die Kohäsion auf und benötigen umso größeren Kraftaufwand, je mehr sich die Tröpfchen der Staubfeinheit nähern. Man unterscheidet hauptsächlich 2 Gruppen von Streudüsen. 1. solche, bei denen die zu zerstäubende Flüssigkeit selbst unter Druck gesetzt wird, und 2. solche, bei denen unter Druck gesetztes Gas zur Zerstäubung verwendet wird.

Bei der ersten Gruppe wird bereits durch das Aufprallen eines stark gepreßten Flüssigkeitsstrahles auf eine Fläche eine sehr weitgehende Zerteilung erhalten. Die Flüssigkeit wird aus ihrer Richtung plötzlich abgelenkt und zerfällt hierdurch in Tröpfchen verschiedener Größe, die sich von der Aufprallstelle nach allen Richtungen ausbreiten, u. zw. umso weiter, je feiner sie sind.

Die Gestalt der Tröpfchenfläche hängt von der Form der Prallfläche ab; ist diese konkav (Prallteller), so ergeben die Tröpfchen einen dem Strahl zugekehrten Kegelmantel, der in dem Maße in eine ebene Fläche übergeht, wie die Prallfläche eben, konvex oder spitz wird. Die Prallfläche wird gewöhnlich durch einen mit der Düsenöffnung verbundenen schmalen Arm gehalten, der dem Flüssigkeitsstaub kein

wesentliches Hindernis entgegengesetzt. Dieser Arm dient meist auch zur Einstellung des Abstandes der Prallfläche von der Düsenmündung. Düsen dieser Art werden von GEBR. KÖRTING A.-G., Körtingsdorf, für Wasserzerstäubung in Schwefelsäuremestern hergestellt. Die Wasserleitung muß möglichst 6 *Atm.* Überdruck haben; bei nicht vollständig klarem Wasser tritt leicht Verstopfung der Düse ein, die mitunter nur 0,5 mm Bohrung hat.

Kompakter ist die Düse von DÜRON gebaut. Wie aus der Abb. 85 ersichtlich, schließt sich die Prallfläche *A* unmittelbar an die Düsenmündung *B* an und bildet für sie gleichzeitig einen mittels der Schraube *C* verstellbaren Verschuß. Die Flüssigkeit dringt durch 2 Seitenkanäle *D* zur Prallfläche *A* hindurch und zerteilt sich in dem durch sie und die Düsenöffnung gebildeten ringförmigen Schlitz zu einer dünnen Fläche, die sich in staubfeine Tröpfchen auflöst. Infolge der Drosselung unmittelbar an der Austrittsfläche ist die Flüssigkeitsmenge von 18–60 l Wasser pro Stunde veränderlich, und auch der Wasserdruck kann von 1–6 *Atm.* gesteigert werden. Bei zu starker Drosselung entstehen jedoch Einzelstrahlen, die keine gleichmäßige Zerstäubung mehr ergeben. Das Wasser muß filtriert werden. Für die Zwecke der Schwefelsäureindustrie werden die exponierten Teile aus Platin-Iridiumlegierung angefertigt, die anderen aus widerstandsfähiger Bronze, wodurch Abnutzung ausgeschlossen und dennoch die Herstellungskosten auf ein Minimum beschränkt werden.

An Stelle der festen Prallfläche kann man einen zweiten axialen, entgegengesetzt gerichteten Strahl zur Zerteilung benutzen, doch müssen die beiden Düsenöffnungen den halben Querschnitt erhalten, verstopfen sich also leichter. Außerdem beeinflußt jede noch so geringe Verstopfung einer Düse die Zerstäubung der gesamten Flüssigkeit.

PICK und EHRENBURG & CO. (D. R. P. 86929) sehen ebenfalls von einer Prallfläche ab und führen die Flüssigkeit unter starker Beschleunigung durch eine unmittelbar vor der Mündung gelagerte ebene Fläche radial zusammen. Die Flüssigkeitsteilchen stoßen hierbei mit großer Kraft gegeneinander und zerstäuben beim Austritt aus der Düse. BEHRENS (D. R. P. 206871) benutzt an Stelle der ebenen Fläche eine der Mündung vorgelagerte Kugel. Es handelt sich bei beiden Patenten um die Umkehrung der Düse DÜRONs, sicher aber mit bedeutend geringerem Zerstäubungseffekt.

Die Aufprallfläche liegt zentrisch gegenüber der Düsenmündung; bei schräger Richtung zum Strahl z. B. bei Rasenbesprengungsmundstücken ist die Zerstäubung

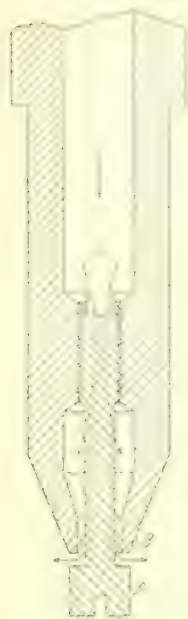


Abb. 85. Streudüse von DÜRON.

Patenten um die Umkehrung der Düse DÜRONs, sicher aber mit bedeutend geringerem Zerstäubungseffekt.

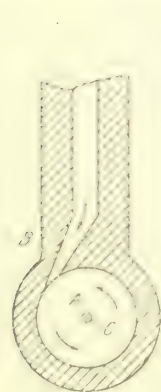


Abb. 86. Zerstäuber nach LECHLER.



Abb. 87. Zerstäuber der DEUTSCHEN TON- UND STEINZEUGWERKE A.-G., Charlottenburg.



Abb. 88. Zentrifugalzerstäuber von GEBR. KÖRTING A.-G.

ungleichmäßig. Die Düsenmündungen werden infolge der überaus großen Geschwindigkeit der Flüssigkeit besonders leicht abgenutzt, sie werden daher meist auswechselbar vorgesehen.

Die Zerstäubung der unter Druck gesetzten Flüssigkeit läßt sich ferner durch Rotation des austretenden Strahles erreichen. Ist diese genügend groß, so zerreißt er unter Einwirkung der Zentrifugalkraft in allertfeinste Tröpfchen, die umso weiter, geschleudert werden, je feiner sie sind. Die Rotation wird z. B. in der Weise erzeugt

daß die Flüssigkeit in eine zylindrische oder konische Kammer, in deren Achse die Mündung liegt, tangential eintritt.

LECHLER läßt in eine zylindrische Kammer *A* einen Strahl *B* tangential einströmen (Abb. 86), der die Flüssigkeit in heftige Drehung versetzt und sie beim Austritt aus dem Mundstück *C* durch die Zentrifugalkraft in feine Tropfen zerfällt. Als Flüssigkeit kann zum Beispiel Wasser, das nicht zu besondere Feinheit der Zerstäubung verlangt wird, oder eine verdünnte, durch einen Präzessor vor der Mündung verstärken, doch müssen die sich niederschlagenden Tröpfchen abgeleitet werden. Auch die DEUTSCHE FOS-UND-SCHNITTWARENFABRIK, Chemnitz, hat einen Zerstäuber mit tangentialer Einführung der Flüssigkeit her, der in Abb. 87 dargestellt ist. Die Flüssigkeit zerfällt in mehrere Tangentialstrahlen *A*, die von einer flinkrotierenden Dehnmutter *C* zerlegt werden, wodurch die Drehung beim Vorströmen aus Mundstück *D* beschleunigt wird. Mundstück *D* wird durch leicht abmontierbar. Für den Schwefelsäurekammerbetrieb werden die Düsen noch mit Kappe *F* zum Einsetzen in die Kammerdecke versehen. Das Wasser muß filtriert werden, damit es die engen Kanäle nicht verstopft. Übrigens lassen sich diese durch Rückwärtsspülung oder biegsame Drähte reinigen.

Der bekannteste Zentrifugalzerstäuber ist der von GEBR. KÖRTING A.-G., Körtingsdorf, hergestellte (Abb. 88). Die Drehung des Strahles wird bei ihm durch einen achsialen Stift *A* mit Spiralgang *B* hervorgerufen, welcher sich an die konische Wandung der Düse *C* durch seinen Hohlzylinder *E* anpaßt und daher die Flüssigkeit zwischen Stift *A* und Wandung *C* zu immer schnellerer Drehung zwingt, bis beim Austritt *D* der Strahl sich in feinen Staub auflöst.

Gewöhnlich sind 6 *Atm.* Überdruck erforderlich; aber durch passende Wahl der Zahl, Länge, Steilheit und des Querschnitts der Spiralgänge hat man es in der Hand, auch bei geringerem Druck feine Zerstäubung zu erzielen. Auch die Gestalt der

Düse selbst sowie ihre Mündung ist von großem Einfluß darauf. Hiervon hängt auch der Streuwinkel ab. Man unterscheidet Flach- und Steildüsen; erstere dienen zur Befeuchtung von Flächen, letztere von Rohrquerschnitten. Die Leistung der Zentrifugaldüsen kann nur in engen Grenzen durch Drosselung bzw. Druckerhöhung verändert werden, da bei zu geringem Druck die Drehung zu stark sinkt und bei

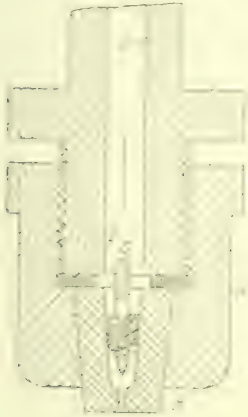


Abb. 89. Zerstäuber für Schwefelsäurebetrieb.



Abb. 90 und 91. Streudüsen von P. LECHLER, Stuttgart.

zu starkem Druck die Mündung zu klein ist. Man läßt sich bei veränderlicher Flüssigkeitsmenge durch leicht auswechselbare Düsenkörper und Spiralstift, wie solche auch für ätzende Gase oder Flüssigkeiten gebraucht werden.

Die Abb. 89 zeigt eine KÖRTINGSche Konstruktion für den Schwefelsäurebetrieb. *A* ist der Düsenkörper z. B. aus Hartblei mit konischer Bohrung, in welcher das auswechselbare Mundstück *B* ruht. Gegen dieses preßt sich der Spiralstift *C*. Die Flüssigkeit läuft durch das Rohrstück *D* zu, das mit dem Düsenkörper *A* verschraubt wird und gleichzeitig mit der Einlage *E* gegen das Mundstück *B* abdichtet. Das Mundstück *B* wird für ätzende Substanzen aus Porzellan, Steinzeug, Glas, Quarzglas, Hartgummi u. dgl. angefertigt, der Spiralstift *C* aus Hartblei, Säurebronze, Platin, Hartgummi u. dgl.

LECHLER stellt (Abb. 90 und 91) Streudüsen ganz aus Steinzeug her, die im wesentlichen aus 2 Teilen bestehen, dem Mundstück *A* und dem Düsenkörper *B*, die miteinander verschraubt werden. Bei fester Verschraubung legt sich die Wandung von *B* fest an den unteren Teil von *A* mit der konischen Dichtung *G* an, welche Spiralrillen *D* zur Flüssigkeitsführung von den Durchbohrungen *C* des Ringraumes *F* zur Mündung *E* enthält. Für weiteren Zweck, nämlich der Einstellbarkeit des Düsenkörpers *A* innerhalb des Mundstücks *B* mittels Auflagescheiben *H*. Hierdurch kann die Wassermenge ohne wesentliche Veränderung der Verschraubung variiert und auch bei Verstopfungen der Durchspülung erleichtert werden. Der Düsenkörper *B* kann auch aus Hartblei angefertigt werden.

Für ätzende Materialien ist auch der von HEINZ (Ch. Apparatur 1914, 8) beschriebene POLEY-Zerstäuber bekannt. Er besteht aus einem inneren Glasrohr mit einem Glasansatzrohr, welches innerhalb einer Hartgummihülle mit einem Hohlzylinder verschraubt wird. Die Wassermenge ist 20–24 l stündlich bei 4 *Atm.* Da das äußere Glasrohr nur 1 cm Durchmesser hat, so entsteht bei der Kontrolle keine schädliche Öffnung in der Wandung. Verstopfungen lassen sich bei der

Glasausführung leicht erkennen, das Risiko infolge von Bruch ist nach Aussagen der Verbraucher äußerst gering. Dazu kommt der billige Herstellungspreis infolge der einfachen Anordnung.

Die Schwierigkeit der Verstopfung bzw. Reinigung suchen die HARKORTSchen BERGWERKE (D. R. P. 275388) durch Verlegung der tangentialen Rillen in eine Kugelebene zu beheben (Abb. 92).



Abb. 92. Streudüse der HARKORTSchen BERGWERKE.

b ist der Düsenkörper, dessen unterer Teil das Glasgefäß *k* und die Kugel *i* (vergrößert gezeichnet) aufnimmt. Das Glasgefäß *k* hat mehrere 3eckige Drallrillen, die nach der Mündung *l* zu verlaufen. Diese ist größer als der Querschnitt jeder einzelnen Drallrille. Daher kann sich wohl eine Drallrille, nicht aber die Mündung *l* verstopfen. Tritt Verstopfung auf, so hebt sich die nunmehr einseitig gegen das Glasgefäß *k* gepreßte Kugel *i* von dieser ab, die Flüssigkeit strömt in vollem Strahl mitsamt den Unreinigkeiten durch *l* ab, und dann legt sich die Kugel wieder fest, und die Zerstreuung nimmt normalen Verlauf. Die Zerstäubung wird natürlich noch durch das Zusammenprallen der Teilströme unmittelbar vor der Mündung begünstigt, wie bei D. R. P. 206871 beschrieben.

Die Zentrifugalzerstäuber benetzen einen Kreisring. Soll eine Fläche möglichst gleichmäßig bestäubt werden, so muß durch die hohle Spiralachse ein zweiter Strahl eingeführt werden (Bamag, D. R. P. 71543), da aber dieser Strahl nur an seinen Rändern durch die Zentrifugalkraft beeinflusst wird, versieht KÖRNING (D. R. P. 66129) auch den Innengang mit Spiralwegen; FUSCH (D. R. P. 179084) benutzt einen verstellbaren, mit Spiralen versehenen Innenkegel. Auch der Aufgabe, die Leistungsfähigkeit der Zentrifugalzerstäuber in weiten Grenzen zu regeln, ist man verschiedentlich näher getreten. HALLER (D. R. P. 217144) verwendet eine Schraube mit kleiner werdendem Gang, die durch Drehung die Gangbreite verstellt, REIF (D. R. P. 276057) will das gleiche durch geteilte und verstellbare Schraubengänge erreichen, wovon der eine am oberen, der andere am unteren Mantel befestigt ist. Es werden also hier die Übergangsstellen der Gänge im Querschnitt verändert.

Die zweite Gruppe von Streudüsen bedient sich eines unter Druck gesetzten Gases zur Zerstäubung der Flüssigkeit. Auch Dampf kann hierfür verwendet werden.

Eine ebenso einfache wie praktische Ausführungsform stellt die GENERAL-DIREKTION DER GRAFEN HENCKEL (Deutsch. Reichsges.-Musterschutz 510632) her (Abb. 93). Sie besteht aus 2 übereinander zentrisch angeordneten Kegeln *A* und *B* mit Bohrungen an der Spitze *C* und *D*. Der innere Kegel *A* dient für die Zuführung von Luft von $\frac{1}{2} - 1 \text{ Atm.}$, der äußere *B* für die Flüssigkeit, die durch den Trichter *E*, also ohne besonderen Druck, zugeführt wird. Die Flüssigkeit kann in den weitesten Grenzen verändert werden, nur muß sich die Luftmenge anpassen. Die Zerstäubung kann ohne Tropfenbildung bis zum feinsten Nebel durchgeführt werden, und Verstopfungen sind ausgeschlossen, selbst bei schmutzigen Flüssigkeiten. Reparaturen sind infolge der ausschließlichen Verwendung von Metall – für Schwefelsäurekammern wird Blei genommen – vollkommen ausgeschlossen. Über das günstigste Verhältnis von Luft zu Flüssigkeiten sind keine Zahlen veröffentlicht.

PRIMAVESI (Deutsch. Reichsges.-Musterschutz 268186) hat eine Niederdruckverstäubungsdüse folgender Bauart konstruiert (Abb. 94). Ein Hartgummikörper *a* ist mit 2 Schlauchansätzen verbunden, wovon der zentrale, mit einem inneren Messingrohr *b* verbundene die Flüssigkeitszuführung, der seitliche, mit dem äußeren Glasrohr *c* verbundene die Luftzuführung bedient. Durch ein besonderes

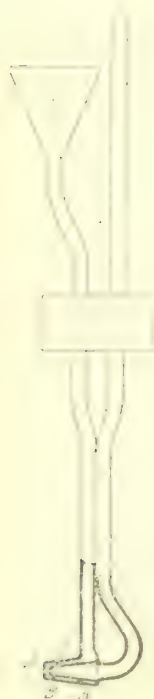


Abb. 93. Verstäubungsdüse der GENERAL-DIREKTION DER GRAFEN HENCKEL.

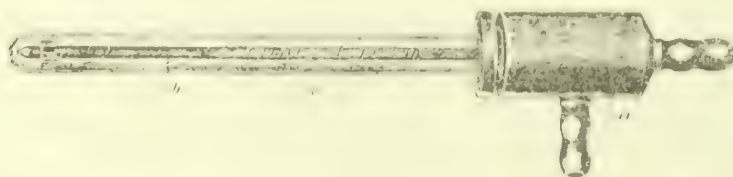


Abb. 94. Niederdruckverstäubungsdüse von A. PRIMAVESI, Magdeburg.

Verteilungsgefäß, eine Art Windkessel mit Sicherheitsventil für Überdruck der Luft und mit Schwimmerventil für das Wasser, wird Wasser und Luft auf gleichen Druck gebracht, etwa 0,5–0,75 Atm. Etwa 20 cm unterhalb des Verteilungsgefäßes werden die Düsen montiert und ihnen

durch getrennte Leitungen Luft und Wasser aus dem Verteilungsgefäß zugeführt. Jede Düse zerstäubt 2–10 l stündlich bis zum feinsten Nebel; doch kann durch Drosselung der Luft die Zerstäubung auch weniger fein gehalten werden. Die Düsen ergeben einen Verstäubungskegel von 2–4 m Länge; das Wasser muß vorher filtriert werden. Die verhältnismäßig komplizierte Montage der PRIMAVESI-Düsen wird von der Übersichtlichkeit des Betriebs bei weitem überwogen, so daß vielfach 100 Düsen in einer Anlage bedient werden.

Es sei noch auf v. SCHÜTZ (Deutsch. Reichsges.-Musterschutz 254899) verwiesen, der ebenfalls den aus einer Düse austretenden Flüssigkeitsstrahl mit einer Hülse umgibt, der Preßluft zugeführt wird. Auch hier liegt das Bestreben vor, die für stark gepresste Flüssigkeiten erforderlichen engen Mundstücke zu vermeiden, gleichzeitig aber die gebildeten Flüssigkeitsnebel möglichst weit zu führen. GEBR. KÖRTING benutzen zur Regelung der Flüssigkeitsmenge unmittelbar der Saughülse der Düsen, verändern also durch das mittels Schwimmkugelregulator einstellbare Wasserniveau die Zulaufmenge.

Vielfach werden Kombinationen von Düsen der ersten Gruppe mit denen der zweiten angewendet, d. h. Zentrifugaldüsen mit Luftzerstäubung versehen. Hierdurch kann an Flüssigkeitsdruck gespart und der Zerstäubungskegel verstärkt werden. Solche Düsen führen z. B. die DEUTSCHEN TON- UND STEINZUGWERKE A.-G. neben den früher beschriebenen aus, auch GEBR. KÖRTING. Der Straukegel mündet hierbei in eine Hülse, der die Preßluft zugeführt wird.

Die Anwendung der Streudüsen in der chemischen Technik ist ungemein mannigfaltig. In erster Reihe kommt die Zerteilung von Flüssigkeiten in mehr oder weniger feine Tröpfchen in Betracht, also eine Steigerung der Wirkung von Siebbräusen. Man benutzt die Düsen z. B. zur Rasenbesprengung, Anfeuchtung von Erzen, Textilmaterialien, zum Desinfizieren, Farbeauftragen, zum Decken von Krystallen bei der Zuckerfabrikation. Schmelzbare Stoffe wie Metalle, Naphthalin, Wachs, Schwefel werden in geschmolzenem Zustand durch Düsen in staubfeines Pulver übergeführt; die Kosten sind in vielen Fällen bedeutend geringer als bei Zerkleinerungs- und Pulverisiervorrichtungen. Die Feinheit der Zerstäubung macht die Düsen ferner zur Vernebelung in Luft besonders brauchbar, z. B. für Inhalationsräume, zum Anfeuchten von Fabrikräumen und von Kohlengruben zur Verhinderung der Staubbildung. Die äußerst große Oberflächenberührung, die die feinen Tröpfchen mit den umgebenden Gasen erzeugen, führt, falls diese trocken sind, zur schnellen Verdunstung, desgleichen, falls sie hohe Temperatur haben, zur Verdampfung. Die hierbei entstehende Abkühlung kann sehr energisch sein, z. B. bei starkem Wind zur Bildung von Eis führen. Umgekehrt wird die Zerstäubung auch zur Destillation oder teilweisen Verdampfung von Flüssigkeiten verwendet, z. B. in der Schwefelsäureindustrie, wo in den Kammern Wasser statt Dampf verwendet und in den Konzentrationsapparaten nach GAILLARD die Schwefelsäure des größten Teiles ihres Wassergehalts beraubt wird. Bei der Ölfleinerung wird das Öl, z. B. Naphtharückstände, durch Düsen zerteilt und durch die Hitze verdampft. Die Zerstäubung erhöht ferner die Absorptionswirkung der Flüssigkeiten gegenüber Gasen. So schlägt man Salzsäure, Flußsäure, Salpetersäure u. dgl., auch wenn sie nur in Spuren enthalten ist, aus Gasen durch zerstäubtes Wasser nieder, aber auch Staubteile aus Luft, Hochofengasen, von Metallbearbeitungsmaschinen, Schleifmaschinen etc. Kommt noch Verdampfung der Flüssigkeitsstaubteilchen durch die Hitze der Gase hinzu, so wird der Reinigungseffekt beträchtlich vergrößert. Die gesammelte Flüssigkeit enthält die niedergeschlagenen Teilchen. Umgekehrt können auch in der Flüssigkeit enthaltene Gase durch Zusammenführung mit anderen Gasen z. B. Luft in Freiheit gesetzt werden, wie Kohlensäure aus Quellwasser, wobei das Eisen mit abgeschieden wird. Auch die rein mechanische Kraft der Zerstäubungsdüsen wird oft verwertet zum Ansaugen oder Drücken von Gasen, z. B. zur Hervorrufung von Strömungen in Räumen, zum Ventilieren, welches oft mit gleichzeitiger Reinigung der zu- oder abgeführten Gase verbunden wird. Überhaupt treten in vielen Fällen die Wirkungen der Düsen in Vereinigung miteinander auf, doch kann hierauf nicht

weiter eingegangen werden. In neuester Zeit ist die Düse zur Überziehung von Gegenständen mit Metallflächen von SCHOOP verwendet worden. Das geschmolzene Metall, z. B. Blei, Zinn, Zink, wird erst durch Düsen zerstäubt und sodann gegen eine Fläche geschleudert, wo die Teilchen sich wieder vereinigen. Doch ist die Tragweite dieser Metallisierung heute noch nicht zu übersehen.

Handelt es sich um die Wahl zwischen den Streudüsen erster und zweiter Gruppe, so ist folgendes zu beachten. Die Düsen der ersten Gruppe eignen sich besonders für Flüssigkeiten, die an und für sich unter höherem Druck stehen, wie z. B. das Wasserleitungswasser, ferner für Destillation von Flüssigkeiten und Kondensation von Gasen, wo das zerstäubte Medium unmittelbar einwirken kann, endlich in allen Fällen, wo der Hinzutritt weiterer Gase störend wirkt. Die Düsen der zweiten Gruppe sind dort angebracht, wo die Flüssigkeit keinem höheren Druck ausgesetzt ist und wo das zerstäubende Gas chemisch oder physikalisch auf die zerstäubte Flüssigkeit einwirken soll. Die Düsen der zweiten Gruppe sind daher ausgezeichnete Apparate zur gegenseitigen innigen Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten. Natürlich müssen vielfach die Vorzüge der einen Gruppe gegen die der andern Gruppe gehalten und auch die beiderseitigen Mängel berücksichtigt werden. *Rabe.*

Düsenregler nennt man Apparate zur Regelung von Streudüsen beliebiger Ausführung (s. auch Düsen).

Der Düsenregler (Abb. 95) besteht aus einem durch Stangen *D* gesicherten, durchsichtigen konischen Rohr *A*, in welchem sich eine Kugel *E* befindet. Wird das Rohr *A* von einer Flüssigkeit in der Richtung vom kleineren zum größeren Durchmesser — auf der Abbildung von unten nach oben — durchströmt, so nimmt die Kugel *E* eine Stellung ein, bei der ihr Gewicht der durch sie in der Strömung hervorgerufenen Druckdifferenz das Gleichgewicht hält. Die Stellung der Kugel hängt also auch von der Aufstellung des Düsenreglers ab. Bei gleicher Durchgangsmenge steht diese bei der gewöhnlichen senkrechten Aufstellung höher als bei der mehr wagrechten, wo sie auf der Wandung aufruhet. Der Meßbereich ändert sich ferner mit der Konizität des Rohres. Je geringer die Zunahme des Durchmessers ist, umso größer ist die Verschiebung der Kugel, also auch die Empfindlichkeit.

Zur Befestigung am Unterlagbrett *G* dienen die beiden Stützen *B* und *C*, mit Lötzapfen meist ausgestattet. Der Ventilhahn *F* regelt die Zufuhr zu den Düsen. Die Flüssigkeit soll möglichst klar sein, insbesondere frei von sich absetzenden z. B. eisenhaltigen Stoffen; doch zeigt der Düsenregler bei solchen Flüssigkeiten die beginnende Düsenverstopfung rechtzeitig an.

Der Düsenregler gestattet, bereits tropfenweise Flüssigkeitszuführung sicher zu beobachten, zeigt aber auch beliebig große Mengen an und kommt daher in erster Reihe für leicht sich verstopfende Streudüsen in Betracht, da er nicht nur die vollständige Verstopfung, sondern bereits ihren Beginn erkennen und daher rechtzeitig Abwehr bewirken läßt. Dies ist besonders wichtig, wenn die Düsen in allseitig verschlossenen oder schwer zugänglichen Stellen, z. B. in größerer Entfernung oder Höhe vom Fußboden, eingebaut sind, da die Anzeige des Düsenreglers unabhängig von der Entfernung und vom Flüssigkeitsdruck ist.

Der Düsenregler ist in erster Reihe für die Kontrolle der Wasserzerstäubung in Schwefelsäurekammern konstruiert worden, da er vom Fußboden aus die 6–15 m hoch über die gesamte Kammerfläche verteilten, bis 50 Stück betragenden Streudüsen von einer Stelle aus zu regeln gestattet, doch ist er auch für jegliche sonstige Verwendung der Streudüsen geeignet. Er dient ferner zur Kontrolle von Pulsometern, d. h. Luftdruckmeßapparaten, deren störrischer Luftverbrauch er unter Kontrolle stellt. Hier wird er in die Druckleitung eingeschaltet.

Der **Düsenwächter** soll im Anschluß hieran erwähnt werden. Er ist eine von Rabe konstruierte Ausführung des Düsenreglers und besteht aus einem kurzen

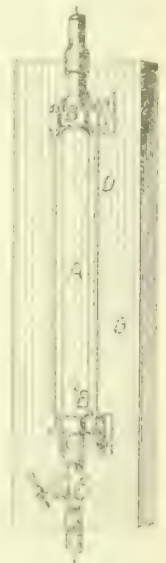


Abb. 95.
Düsenregler.

konischen Glasrohr mit Kugel und wird in eine beliebige Stelle der Flüssigkeitsleitung eingebaut. Während die Kugel beim Flüssigkeitsstillstand sich ruhig verhält, erhebt sie sich beim Durchgang und nimmt eine umso heftigere, wirbelnde Bewegung an, je mehr Flüssigkeit durchströmt. Sie bildet also ein sehr gut sichtbares Zeichen für die Düsentätigkeit und hat den großen Vorzug der Billigkeit und steten Betriebssicherheit, selbst bei weniger reinen Flüssigkeiten.

H. Rabe.

Dymal (*Zimmer*), aus den bei der Aufarbeitung von Monazitsand (Bd. III, 339) auf Thorium abfallenden seltenen Erden (vgl. Erden, seltene) hergestellt, besteht im wesentlichen aus Didymalicylat mit ca. 15% Cersalicylat. Leichtes, weißes, amorphes Pulver, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Empfohlen als Wundantisepticum in Salbenform oder Substanz.

Zernik.

Dynamidon ist eine Bezeichnung für Schleifmittel aus geschmolzenem Aluminiumoxyd bzw. Bauxit, ähnlich dem Alundum (s. Bd. I, 340). Andere Handelsnamen sind Abrasit, Aloxit, Elektrit, Elektrorubin.

Dynamit s. Explosivstoffe.

Dyne ist die Einheit der Kraft im C-G-S-System. Sie ist die Kraft, welche der Masse 1 g die Beschleunigung von 1 cm in der Sekunde erteilt. Weil die Schwerkraft an der Erdoberfläche eine Beschleunigung von 981 cm/Sek. erteilt, so ist 1 Grammgewicht = 981 Dynen.

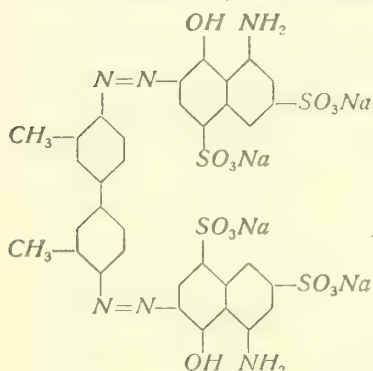
K. Arndt.

Dysprosium s. Erden, seltene.

E.

Ebaga (DR. BAYER & CO., Budapest) sind Salbengrundlagen aus „Kaliumverbindungen der Stearin- und Palmitinsäure nebst geruchlosen Mineralölen“; in verschiedenen Mischungen im Handel (1912). Zernik.

Eboli-Farbstoffe (*Leonhardt*) sind substantive Azofarbstoffe für Baumwolle, die durch Nachchromieren waschechter werden. Hierhin gehören:



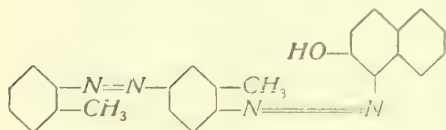
Eboliblau B aus Tolidin und 2 Mol. 1,8-Aminonaphthol-3,5-disulfosäure. *D. P. a. F* 8626 (*Friedländer* 4, 567 und 764). Graublaues Pulver; auch für Wolle, Halbwole, Halbseide und Jute geeignet. Ähnliche Marken sind 2B, 4B, 6B, BS, R, 2R, 3R, 6R und RS; ferner **Ebolidunkelblau**, **Eboligrün** CW, aus Benzidin und je 1 Mol. Salicylsäure und B-Säure, gekuppelt mit Diazo-sulfanilsäure. *D. P. a. F* 8626 (*Friedländer* 4, 567 und 764). Ähnliche Marken sind B, S, ST und T.

Ebolineublau 2B entspricht Azidinblau BX (Bd. II, 62).

Ristenpart.

Ebonit s. Kautschuk.

Echtazogranat M (*M. L. B.*) ist die Eisfarbe aus o-Aminoazotoluol und β -Naphthol und wird im Kattundruck aus den Komponenten auf der Faser erzeugt. Als Lackfarbstoff unter der Bezeichnung Fettponceau zum Färben von Firnissen, Fetten und Ölen.



Ristenpart.

Echtbaumwollblau B (*M. L. B.*, *Griesheim*) gleich Baumwollblau B (Bd. II, 186). Die Marke R entspricht Baumwollblau R (*BASF*); die Marke TAJ (*M. L. B.*) ist Marke R, gemischt mit Krystallviolett.

Die Marken TLA und TLR (*Kalle*), 1909, sind besonders für den Tanninläuge-
ätzartikel im Kattundruck bestimmt.

Ristenpart.

Echtbaumwollbraun R (*Geigy*) entspricht Azidinorange D 2R (Bd. II, 65).

Ristenpart.

Echtbaumwollrot BS, 3 BS, 10 BS, RS und 3 RS (*Wülfig*), 1908, sind direkte Baumwollfarbstoffe, die, auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt, lebhaft, wasch- und säurekochechte Rot ergeben.

Ristenpart.

Echtbeizenblau B (*M. L. B.*), 1906, beizenziehender o-Oxyazofarbstoff für Wolle von vorzüglicher Licht- und Walk- sowie Pottingechtheit. Läßt sich auch einbadig färben und läßt Baumwoll effekte weiß. Ähnliche Marken sind R, 1906, EG, 1909, besonders gut egalisierend, und BC und RC, 1913.

Ristenpart.

Echtbeizengelb GI (*BASF*) ist gleich Anthracengelb C (Bd. I, 467).

Ristenpart.

Echtbeizenschwarz B, T (*M. L. B.*) ist gleich Acidolchromschwarz FF (Bd. I, 153).

Ristenpart.

Echtblau für Baumwolle (CHEMIKALIENWERK GRIESHEIM) III R (*Sandoz*) und R für Baumwolle (*Agfa*) sind gleich Baumwollblau R (*BASF*) (Bd. II, 187).

B, 2B für Baumwolle (*Agfa, Sandoz*) gleich Baumwollblau B (*BASF*) (Bd. II, 186).

Für Seide 2B (*Agfa*), grünlich (*BASF, M. L. B.*), B (*BASF, M. L. B., t. Meer*), D, G extra, O wasserlöslich, 3R extra (*M. L. B.*), 5B, extra grünlich, K, RR (*BASF*), 6G, 3R (*Cassella*) und für Wolle B, 3B, 6B und R (*Agfa*) sowie R (*BASF, Cassella, M. L. B., t. Meer*) sind gleich Baumwollblau NVB (*Leonhardt*) (Bd. II, 186).

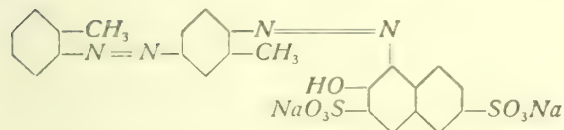
B, R spritlöslich (*Agfa*) ist gleich Acetinblau (Bd. I, 102), B (*t. Meer*) gleich Diazinblau (*Kalle*).

Ristenpart.

Echtblauschwarz in Teig (*Leonhardt*), 1889 von BENDER erfunden, ist ein basischer Azinfarbstoff und entsteht durch Einwirkung von m-Oxydiphenylamin auf salzsaures Nitrosodimethylanilin. *D. R. P.* 50612 (*Friedländer* 2, 184). Schwarze Paste, färbt tannierte Baumwolle licht- und waschecht.

Echtblauschwarz O (*M. L. B.*) entspricht Anilingrau (Bd. I, 447).

Echtbordeaux O (*M. L. B.*), 1879 von KRÜGENER erfunden, ist der saure



Disazofarbstoff aus o-Aminoazotoluol und β -Naphtholdisulfosäure R. *D. R. P.* 16482 (*Friedländer* 1, 443). Dunkelbraunes Pulver, färbt ein reib-, licht- und carbonisierrechtes bräunliches Rot auf Wolle.

Ristenpart.

Echtbraun G, GR (*Agfa*) entspricht Acidolbraun G (Bd. I, 153).

Die Marke N (*BASF*) ist gleich Chrombraun RO (Bd. III, 540).

Ristenpart.

Echtcyanin-Farbstoffe (*Wülfing*) sind lichtechte saure Egalisierungsfarbstoffe für Wolle. Hierhin gehören:

Echtcyaninblau G, 1910; Echtcyanindunkelblau sowie Echtcyaninmarineblau B und R, 1911, alkali-, reib- und dekaturecht; Echtcyaninbraun G und R und Echtcyaningrün B und G, 1910, lassen Baumwoll-, Ramie- und Kunstseideneffekte weiß; Echtcyaningrau B und G, 1911.

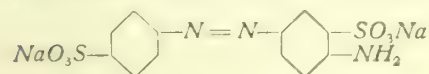
Echtdruckgrün (*Kalle*) entspricht Dampfgrün (Bd. III, 652).

Ristenpart.

Echtdunkelblau R (*M. L. B.*) ist gleich Baumwollblau VB (Bd. II, 186).

Ristenpart.

Echtgelb extra (*BASF, Bayer*), G (*BASF, Durand*), GR (*t. Meer*) grünlich (*Wülfing*), O (*M. L. B.*), S (*Cassella*), 1877 von KÖHLER und 1878 von GRÄSSLER



erfunden, ist der saure Azofarbstoff, der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures Aminoazobenzol entsteht. *D. R. P.* 4186

und 7094 (*Friedländer* 1, 439 und 440). Neben etwas Mono- bildet sich hauptsächlich Disulfosäure. Das Gelb findet wegen seines vorzüglichen Egalisierungsvermögens und seiner guten Lichtechtheit starke Anwendung für Wolle und Seide; außerdem dient es als Ausgangsmaterial für Disazofarbstoffe; mit Hydrosulfit NF ist es ätzbar (Bd. II, 81).

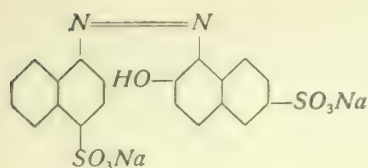
Die Marken R (*Kalle*) und Y (*BASF*), 1878 von GRÄSSLER erfunden, entstehen durch Sulfurierung von Aminoazotoluol und färben ein röteres Gelb

Ristenpart.

Echtgrün bläulich GS (*Bayer*), 1909, ist ein saurer Wollfarbstoff, der ein klares Grün ergibt, gut egalisiert und ziemlich alkaliecht ist.

Ristenpart.

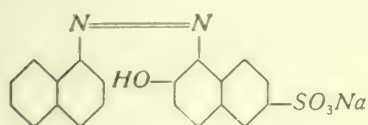
Echtrot (*Levinstein*), extra (*Agfa*), E (*BASF, Bayer, Griesheim, Kalle, t. Meer, Wülfig*) und S (*Durand, M. L. B.*), 1878 von CARO erfunden, sind der saure Azofarbstoff aus Naphthionsäure und β -Naphtholsulfosäure S. D. R. P. 5411 (*Friedländer 1*, 358). Rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Wolle in saurem Bad reib-, dekatur- und carbonisiererecht, aber mäßig lichtecht und ist mit Hydrosulfit NF ätzbar.



Echtrot A (*Agfa, Bayer, Griesheim, Jäger, Kalle, Leonhardt, Levinstein, t. Meer, Wülfig*), AV (*BASF*) und O (*M. L. B.*) sind gleich Cerasin (*Ciba*) (Bd. III, 338).

Echtrot B (*BASF, Leonhardt*) und P extra (*Bayer*) entsprechen Bordeaux B (Bd. II, 751).

Echtrot BT (*Bayer, Levinstein, Durand*), 1878 von CARO erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus α -Naphthylamin und β -Naphtholsulfosäure. D. R. P. 5411 (*Friedländer 1*, 358). Rotes Pulver, in Alkohol fast unlöslich.

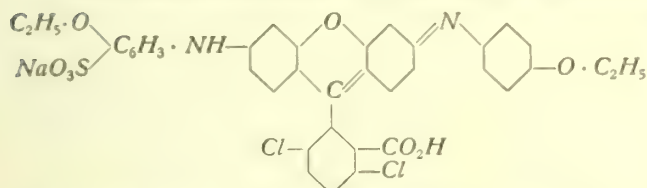


Echtrot C (*BASF*) ist gleich Azorubin (Bd. II, 116).

Echtrot VR (*Bayer*) entspricht Azochromblau B (Bd. II, 82).

Ristenpart.

Echtsäureblau R (*M. L. B.*), 1889 von BÖDEKER erfunden, ist der saure Pyronin-



farbstoff, der durch Einwirkung von p-Phenetidin auf Dichlorfluoresceinchlorid und nachfolgendes Sulfurieren entsteht. D. R. P. 53300 (*Friedländer 2*, 79 und 81). Blauviolett Pulver,

in Alkohol schwer löslich, färbt Wolle und Seide in saurem Bad in mittlerer Echtheit.

Die Marke RH (*Holiday*), 1910, ist licht- und walkecht und gibt mit Salpetersäure den Indigotest.

Ristenpart.

Echtsäurebordeaux RH (*Holiday*), 1912, ist ein saurer Wollfarbstoff, der wegen seiner Lichtechtheit für Teppichgarne geeignet ist.

Ristenpart.

Echtsäurecochenille L (*Bayer*), 1911, ist ein saurer Wollfarbstoff, der als Ersatz für Cochenille gedacht, leichter zu färben und alkaliechter ist.

Ristenpart.

Echtsäurecyanin GR und 5 R (*Bayer*), 1910, sind saure Wollfarbstoffe, die in scharf saurem Bad gut egalisierende Marineblau liefern.

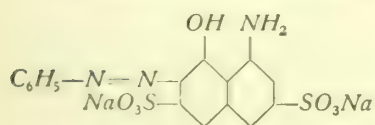
Ristenpart.

Echtsäureeosin G (*M. L. B.*), 1898, von BÖDEKER und HOFFMANN erfunden, ist der saure Pyroninfarbstoff, der durch Sulfurieren von Rhodamin erhalten wird. D. R. P. 87977 (*Friedländer 4*, 248). Zinnoberrotes Pulver, dessen gelbrote Lösung stark grün fluoresciert, ein vorzüglich egalisierendes, dekatur- und schwefelechtes Rosa auf Wolle färbt und Baumwolleneffekte weiß läßt.

Ristenpart.

Echtsäurefuchsin B (*Bayer*) ist der saure Azofarbstoff aus Anilin und Aminonaphtholdisulfosäure H. D. R. P. 62368 (*Friedländer 3*, 605, 606). Braunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt ein gut egalisierendes, schwefel- und alkali-, aber mäßig lichtechtes Blaurot auf Wolle.

Ristenpart.



Echtsäuregelb RH, 3RH (*Holiday*), TL (*Cassella*) und Echtsäureorange RH (*Holiday*), 1909, sind vorzüglich lichtechte saure Wollfarbstoffe.

Ristenpart.

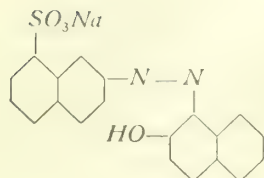
Echtsäuregrün 6B (*Griesheim*) entspricht Benzylgrün B (*Ciba*) (Bd. II, 393).

Die Marke RH (*Holiday*), 1908, ist sehr licht- und walkecht. *Ristenpart.*

Echtsäuremarineblau HBB, 1911, und HRR, 1912, (*BASF*) sind gut egalisierende licht- und wasserechte Wollfarbstoffe, die Baumwolleffekte nicht anfärben und sich bei künstlichem Licht günstig verhalten. *Ristenpart.*

Echtsäurephloxin A (*M. L. B.*) entspricht Echtsäureeosin G (Bd. IV, 293).

Ristenpart.



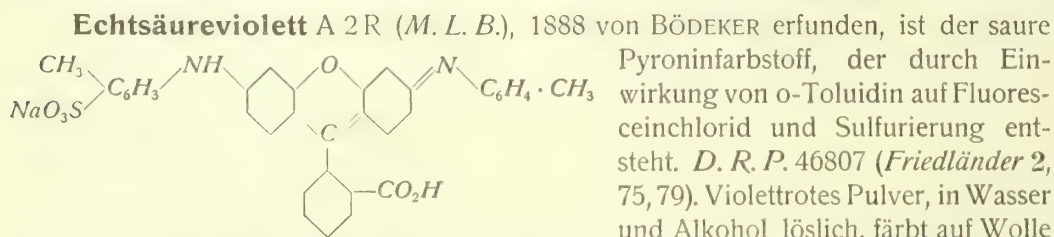
Echtsäureponceau (*Durañd, Sandoz*), ist der saure Azofarbstoff aus β -Naphthylaminsulfosäure und β -Naphthol, ein scharlachrotes Pulver, das Wolle und Seide rot färbt.

Ristenpart.

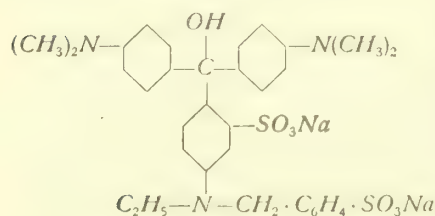
Echtsäurerot EBB (*Leonhardt*) entspricht Chromotrop 6B (Bd. III, 542).

Die Marke EGG, 1909, ist gelbstichiger, die Marke GGG, 1912, auch gut lichtecht. Die Marke RH (*Holiday*), 1911, ist licht- und walkecht und kann auf Chromsüd und unter Nachchromieren gefärbt werden. *Ristenpart.*

Echtsäureschwarz M und T (*Wülfing*), 3B, R und T (*M. L. B.*), 1908, sind direkte saure Wollfarbstoffe von guter Walk- und Lichtechtheit. *Ristenpart.*



Pyroninfarbstoff, der durch Einwirkung von o-Toluidin auf Fluoresceinchlorid und Sulfurierung entsteht. *D. R. P.* 46807 (*Friedländer* 2, 75, 79). Violettrotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt auf Wolle und Seide in saurem Bad ein gut egalisierendes, ziemlich licht- und schwefelechtes Rotviolett. Die Marke B entsteht durch Einwirkung von Anilin bzw. p-Toluidin, ist in Alkohol schwer löslich und hat sonst ähnliche Eigenschaften.



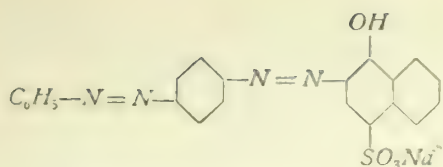
Echtsäureviolett 10B (*Bayer*), 1892 von HASENKAMP erfunden, ist der saure Triphenylmethanfarbstoff, der durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Äthylbenzylanilindisulfosäure und nachfolgende Oxydation entsteht. Graues Pulver, in Alkohol schwer löslich, egalisiert gut auf Wolle und ist gut alkali-, aber mäßig lichtecht.

Ristenpart.

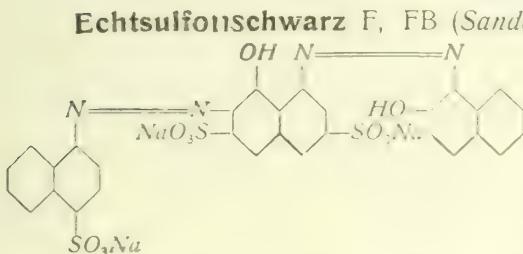
Echtschwarz (*Leonhardt*) entspricht Echtblauschwarz in Teig (Bd. IV, 291).

Echtschwarz B (*BASF*), 1893 von BOHN erfunden, ist der schwarze Schwefelfarbstoff, der durch Behandeln von 1,8-Dinitronaphthalin mit Schwefelnatrium gewonnen wird. *D. R. P.* 84989 (*Friedländer* 4, 353). Schwarzblaue Paste, in Wasser und Alkohol unlöslich, färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bad wasch-, alkali-, säure- und schwefelecht. Oxydationsmittel wie Bichromat, Permanganat, Chlorkalk führen in ein echtes Braun über.

Die Marke BS, 1894 von BOHN erfunden, entsteht aus der vorigen durch Einwirkung von Alkalien. *D. R. P.* 88847 (*Friedländer* 4, 357). Blauschwarze Paste, in Wasser und Alkohol blauviolett löslich, färbt wie Echtschwarz B. *Ristenpart.*



Echtseidenrot (CHEMIKALIENWERK GRIES-HEIM), 1883 von WITT erfunden, ist der saure sekundäre Disazofarbstoff aus Aminoazobenzol und 1-Naphthol-4-sulfosäure. *D. R. P.* 26012 (*Friedländer* 1, 391). Braunes Pulver, färbt Wolle und Seide in saurem Bad. *Ristenpart.*



Echtsulfonschwarz F, FB (*Sandoz*), 1903 von BÖNIGER erfunden, ist der saure sekundäre Disazofarbstoff aus Naphthionsäure, H-Säure und β -Naphthol. *D. R. P.* 158134 (*Friedländer* 7, 784). Schwarzes Pulver, in Wasser grünlich, in auffallendem Licht rötlich, in Alkohol nicht löslich, färbt Wolle in saurem Bad tief schwarz. *Ristenpart.*

Echtsulfonviolett 4 BS, 5 BS und 4 R (*Sandoz*) entsprechen Brillantsulfonrot B (Bd. III, 91). *Ristenpart.*

Echtwollgelb G (*Kalle*), 1884 von ZIEGLER erfunden, ist der saure Azofarbstoff, der durch Einwirkung von 2 Mol. p-Phenylhydrazinsulfosäure auf 1 Mol. Dioxyweinsäure entsteht. *D. R. P.* 34294 (*Friedländer* 1, 558; 5, 502). Orangegelbes Pulver, färbt auf Wolle in saurem Bad ein reines Gelb von sehr guter Lichtechtheit und ziemlicher Walk-, Säure-, Alkali- und Schwefel-echtheit. Mit Hydrosulfit NF ätzbar. Die Färbungen auf Seide besitzen merkwürdigerweise geringere Echtheit. Neuere Marken sind GL, 2GL und 3GL, 1914. *Ristenpart.*

Echtwollgrün B (*Kalle*) ist gleich Benzylgrün B (*Ciba*) (Bd. II, 393). Die Marke CB, 1911, ist hitzebeständig, egalisiert und ist sehr licht- und gut alkali-, reib-, dekatur-, schweiß-, carbonisier- und schwefelecht, auch chrombeständig und nicht metallempfindlich. Baumwolleneffekte bleiben weiß. *Ristenpart.*

Edelgase. Unter der Bezeichnung Edelgase faßt man die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon zusammen, weil sie chemischen Einflüssen gegenüber bei jeder Temperatur eine Indifferenz zeigen, die an das gleiche Verhalten der Edelmetalle Silber, Gold und Platin gegen Sauerstoff erinnert.

Symbole und Atomgewichte der Gase sind: Helium, *He*, 3,99; Neon, *Ne*, 20,2; Argon, *A*, 39,88; Krypton, *Kr*, 82,92; Xenon, *X*, 130,2.

Der Name Helium leitet sich von $\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$, Sonne, ab, auf der das Element zuerst beobachtet wurde. Neon von $\nu\epsilon\omicron\varsigma$, neu, Argon von $\acute{\alpha}\nu\epsilon\rho\gamma\omicron\nu$, reaktionslos, Krypton von $\kappa\rho\upsilon\pi\tau\omicron\varsigma$, verborgen, und Xenon von $\xi\epsilon\nu\omicron\varsigma$, fremd.

Die Edelgase sind sämtlich einatomige Elemente, u. zw. sowohl im gasförmigen wie im flüssigen Zustand. Da sie keinerlei Verbindungen, zu deren Gewinnung man zahlreiche Versuche angestellt hat, eingehen, so kommt ihnen die Valenzzahl 0 zu. Im periodischen System gruppiert man jetzt fast allgemein die Edelgase in eine besondere Reihe zwischen die Halogene und die Alkalimetalle:

<i>H</i> . . .	1,003	<i>He</i> . . .	3,99	<i>Li</i> . . .	6,94
<i>F</i> . . .	19	<i>Ne</i> . . .	20,2	<i>Na</i> . . .	23
<i>Cl</i> . . .	35,46	<i>A</i> . . .	39,88	<i>K</i> . . .	39,11
<i>Br</i> . . .	79,92	<i>Kr</i> . . .	82,92	<i>Rb</i> . . .	85,45
<i>J</i> . . .	126,92	<i>X</i> . . .	130,2	<i>Cs</i> . . .	132,81

Die Homogenität des Heliums ist zu Unrecht in Zweifel gezogen worden. Sorgfältigste Diffusionsversuche bewiesen seine Einheitlichkeit. Von unabsehbarer Bedeutung ist seine Bildung aus Radium (s. u.; cf. H. HAPPEL, *Phys. Z.* 10, 484 [1909]).

Geschichtliches (W. RAMSAY, *Z. angew. Ch.* 21, 1304 [1908]; *B.* 31, 3111 [1898]).

Argon. Schon H. CAVENDISH hatte beobachtet, daß bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemisch von Luft und Sauerstoff ein Teil des Stickstoffs nicht oxydiert wird. Er hatte offenbar

Rohargon in Händen. Lord RAYLEIGH fand dann, daß atmosphärischer Stickstoff die D 1,2572 hat, während auf chemischem Wege (aus NO , N_2O , NH_3 , Harnstoff) gewonnener leichter wog (D 1,2505). Ersterer mußte also wahrscheinlich durch ein schwereres Gas verunreinigt sein. W. RAMSAY isolierte letzteres durch Behandlung der Luft mit glühendem Kupfer, welches den Sauerstoff absorbierte, und erhitzt um Magnesium, welches den Stickstoff beseitigte, RAYLEIGH nach dem CAVENTISHschen Verfahren. Beide Forscher gaben ihm dann Namen und Symbol (*Ch. N.* 71, 51 [1895]).

Helium. In dem Spektrum der Sonnenchromosphäre wurde während der Finsternis vom 18. August 1868 eine Linie ($\lambda = 5875,98$) beobachtet (W. RAMSAY, *A. ch.* [7] 13, 433 [1898]), deren Eigenart von JANSSEN (*C. r.* 67, 838 [1868]) erkannt wurde. Er bezeichnete sie mit D_3 , weil sie den bekannten Natriumlinien sehr nahe lag. FRANKLAND und J. N. LOCKYER (*Proc. R. Soc.* 17, 91 [1868]) gaben dem zugehörigen Element, das auf Erden nicht vorzukommen schien, den Namen Helium. Nach seiner Entdeckung des Argons wurde W. RAMSAY (*C. r.* 120, 660, 661 [1895]; *Proc. R. Soc.* 58, 81 [1895]) auf einige uranhaltige Mineralien (Cleveit, Bröggerit) aufmerksam, die nach F. W. HILLEBRAND (*Bull. U. S. Geological Survey* 78, 43; *Ch. N.* 64, 245 [1891]) bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Schmelzen mit Alkalicarbonat Stickstoff entwickeln sollten. RAMSAY untersuchte dieses Gas. Es gab, nachdem vorhandener Stickstoff mittels des Funkenstroms entfernt worden war, neben dem Argonspektrum eine glänzende gelbe Linie, deren Identität mit der Heliumlinie D_3 W. CROOKES (*Ch. N.* 71, 151 [1895]) nachwies, daneben noch eine Reihe anderer Linien im Rot, Grün, Blau und Violett, die im Spektrum des atmosphärischen Argons fehlten. Die D_3 -Linie erwies sich bei genauerer Beobachtung als doppelt, u. zw. sowohl im Gas der Chromosphäre, wie in dem des Cleveits (cf. C. RUNGE und F. PASCHEN, *Ch. Ztg.* 19, 997 [1895]; W. HUGGINS, *Ch. N.* 72, 27 [1895]). RAMSAY ist also der Entdecker des Gases, das er weiterhin im Verein mit anderen Forschern völlig rein herstellte. In der Luft wurde es von H. KAYSER (*Ch. Ztg.* 19, 1549 [1894]) nachgewiesen.

Neon, Krypton und Xenon wurden 1898 von W. RAMSAY und M. TRAVERS (*C. r.* 126, 1610, 1762 [1898]; *Proc. R. Soc.* 63, 437 [1898]; *Z. phys. Ch.* 26, 564 [1898]) bei der fraktionierten Destillation größerer Mengen flüssiger Luft und flüssigen Argons entdeckt und benannt. Siedepunkt, Dichte und Spektrum unterschieden sie von dem Argon.

Vorkommen. Gewaltige Heliummengen finden sich im Weltall in der Atmosphäre der Sonne und der Fixsterne (J. STONEY, *Ch. N.* 71, 67 [1895]). Sämtliche Edelgase kommen in der Erdatmosphäre vor. 100 l Luft enthalten in runden Zahlen 1 l A, 1,5 ccm Ne, 0,15 ccm He, 0,005 ccm Kr und 0,0006 ccm X (H. ERDMANN, *Ch. Ztg.* 31, 1075 [1907]; G. GEHLHOFF, *Phys. Z.* 14, 838 [1913]). Der Gehalt der Luft an Rohargon, d. h. an der Gesamtheit der Edelgase beträgt 0,937 Vol.-%. Dieses besteht aus 99,75 Vol.-% Argon und 0,25 Vol.-% der übrigen Elemente. In 100 Vol. atmosphärischen Stickstoffs wurden durchschnittlich 1,184 Vol. Argon gefunden. Wir atmen ca. 20 l Argon am Tage ein. Der Argongehalt der Luft zeigt eine gleiche Konstanz in den verschiedensten Höhen und Gegenden wie der an Sauerstoff und Stickstoff. Niemals wurde dagegen das Spektrum des Argons im Licht irgend eines Himmelskörpers beobachtet. Wo Luft Zutritt hat, kann man dieses Gas nachweisen, so im Regen-, Fluß- und Meerwasser, im Ackerboden, im Blut (z. B. von Pferden), in der Schwimmblase von Walen und Fischen, in Schlagwettern, im Erdgas (neben Helium und Neon).

In den Gasen zahlreicher Mineralwässer sind Argon und Helium nachgewiesen worden – sie sind hier höchstwahrscheinlich mineralischen Ursprungs –, so im Quellgas von Baden-Baden (0,85 Vol.-% He), von Wildbad im Schwarzwald (0,71 Vol.-% He; H. KAYSER, *Ch. N.* 72, 89 [1895]; *Ch. Ztg.* 19, 1549 [1895]), von Cauterets, Maizières, Bâth u. a. Die Gase der Lithiumquelle von Santenay (Côte d'or) enthalten 10,16 %, der Carnotquelle 9,77 %, der Fontaine Salée-Quelle 8,4 % Helium (Ch. MOUREU und A. LEPAGE, *C. r.* 15, 197 [1912]). Die Kingsquelle entwickelt viel Neon neben Argon und Helium. Da letzteres ein Zerfallsprodukt des Radiums ist (s. u.), so ist es wahrscheinlich, daß alle radioaktiven Quellen das Edelgas enthalten. Doch ist nachweislich der Heliumgehalt nicht der Radioaktivität proportional, so daß man aus seiner Höhe nicht auf Anwesenheit stark radioaktiver Stoffe schließen kann. Der Gehalt der Thermalgase an Edelgasen folgt ziemlich genau ihrem Stickstoffgehalt und beträgt größtenteils 1,0–1,5 Vol.-% des letzteren.

Argon und Helium fanden sich ferner im Meteoreisen von Augusta County, Virginia, U.S., ersteres auch in Steinsalzeinschlüssen. In sonstigen Mineralien ist Argon selten beobachtet worden, während Helium außerordentlich verbreitet ist. So liefert beim Erhitzen je 1 g Uraninit 13,5 ccm, Cleveit 6,1 ccm, Bröggerit ca. 1,8 ccm, Monazit und Samarskit bis zu 1,5 ccm Helium, und zahlreiche andere Mineralien geben wenigstens eine Spur des Gases. Sie alle enthalten Uran, Yttrium, Thorium oder ein Gemisch dieser 3 Metalle; doch war es bislang nicht möglich, ein bestimmtes Verhältnis vom Uran- zum Heliumgehalt festzustellen.

Bildung. Von allergrößter Bedeutung ist die Tatsache, daß Helium durch Transmutation eines andern Elements, des Radiums, entstehen kann. Helium ist ein stabiles Abbauprodukt des radioaktiven Zerfallsprozesses. Vielleicht ist Radium die Quelle des Heliums im Weltraum, in Quellgasen, in Mineralien. Nach E. RUTHERFORD und F. SODDY sind die α -Strahlteilchen des Radiums nichts anderes als geladene Heliumatome. Experimentell ist festgestellt: Die aus wässriger Radiumbromidlösung entwickelten Gase enthalten neben Sauerstoff und Wasserstoff das Edelgas, dessen Spektrum mit seinen charakteristischen Linien nach Beseitigung der anderen Gase auftritt. Auch trockenes Radiumbromid entwickelt im evakuierten, zugeschmolzenen Quarzrohr Helium. Doch wird dessen Menge sehr verschieden von den Beob-

achtern angegeben. Die Zahlen schwanken zwischen 0,499 und 0,107 *cbmm* pro *g* Radium und pro die. Auch Niton, d. i. die Radiumemanation, liefert für sich allein oder mit Sauerstoff oder Wasserstoff zusammen Helium, desgleichen Thorium.

Ferner ist behauptet worden, daß Neon unter Umständen — bei Anwesenheit von Wasser — aus oder durch Niton erzeugt wird, wahrscheinlich beim Zerfall von gelöstem Niton. Es bildet sich ca. $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{4}$ Neon vom Volumen des Heliums (W. RAMSAY, *Soc.* **101**, 1367 [1912]; cf. **93**, 993 [1908] vgl. dagegen R. LAWSON, *Phys. Z.* **14**, 938), schließlich auch Argon bei Anwesenheit von Kupfersulfat- oder -nitratlösung aus Radiumemanation (cf. W. RAMSAY, *Z. angew. Ch.* **21**, 1304 [1908]).

Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften der Edelgase sind zum Teil äußerst charakteristisch (H. HAPPEL, *Phys. Z.* **10**, 486 [1909]). Xenon ist das dichteste aller bekannten Gase. Es gelang, durch Kompression und Kühlung mit flüssigem Sauerstoff das Argon in eine farblose Flüssigkeit und diese in den festen Zustand überzuführen, während die Verflüssigung des Heliums erst am 10. Juli 1908 im Leydener Laboratorium von H. KAMERLINGH ONNES ausgeführt wurde (*C. r.* **147**, 421 [1908]; *Ch. Ztg.* **32**, 901 [1908]; **34**, 1373 [1910]). Argon krystallisiert im regulären System (W. WAHL, *Z. phys. Ch.* **84**, 107 [1913]); Helium war unter keinen Bedingungen fest zu erhalten. Die Schmelz-, Siedepunkte und Litergewichte (im Normalzustand) der Edelgase (H. ERDMANN, *Ch. Ztg.* **31**, 1075 [1907]) sind:

	Schmelzp.	Kp ₇₆₀	Litergewicht
X	–140°	–109°	5,717 g
Kr	–169°	–152°	3,654 "
A	–188°	–186°	1,782 "
Ne	–253°	–233°	0,9004 "
He	?	–269°	0,1787 "

Die *D* des flüssigen Heliums bei seinem Siedepunkt beträgt 0,122, die des flüssigen Argons 1,5, die kritische Temperatur des Argons –121°, sein kritischer Druck 50,6 *Atm*.

1 Vol. Wasser absorbiert bei 760 mm Gasdruck folgende Volume Argon und Helium bei

	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
A	0,05780	0,05080	0,04525	0,03790	0,03256	0,02865	0,02567
He	0,01500	0,01460	0,01442	0,01386	0,01382	0,01387	0,01404.

In Benzol und Alkohol ist Helium ganz unlöslich.

Sowohl Argon wie Helium werden von festen und flüssigen Metallen nicht absorbiert (A. SIEVERTS und E. BERGNER, *B.* **45**, 2576 [1912]) und diffundieren demgemäß auch nicht durch sie. Argon diffundiert durch poröse Tonröhren langsamer als Stickstoff, durch Kautschuk schneller; Helium diffundiert bei höherer Temperatur durch Quarzglas (W. RAMSAY, *A. ch.* [7] **13**, 433 [1898]).

Die Spektren der Edelgase sind aufs genaueste untersucht worden, weil sie ihre charakteristischste Eigenschaft darstellen und stets zu ihrem Nachweis dienen. Argon zeigt je nach der Stärke der Entladung und dem Grade der Verdünnung 2 verschiedene Spektren, bei einem Druck von 3 mm ein rotleuchtendes, bei höherem ein blauleuchtendes. Unter abgeänderten Bedingungen erhält man sogar noch ein drittes Spektrum von glänzend weißem Licht. Das Spektrum des Heliums ist natürlich noch weit öfter als das des Argons Gegenstand der Forschung gewesen, weil ja mit seiner Hilfe der Nachweis des Elements im Weltall gelang, lange bevor es auf Erden entdeckt war (W. RAMSAY, *A. ch.* [7] **13**, 465 [1898]; W. CROOKES, *Z. anorg. Ch.* **11**, 6 [1896]; C. RUNGE und F. PASCHEN, *Akad. W.* **1895**, 639, 759; W. E. CURTIS, *Proc. R. Soc.* **89**, A. 146 [1913]; F. GIESEL, *B.* **39**, 2244 [1906]). Es zeigt besonders stark leuchtende Linien im Hellrot (λ 6678,1), Gelb (λ 5876,21; 5875,88), Grün (λ 4922,08), Blau λ 4471,85), Violett (λ 4026,52).

Schließlich sei noch auf die Eigenschaft der Holzkohle — am besten ist Cocosnußkohle — hingewiesen, bei niedriger Temperatur Gase unter Entbindung von Wärme zu absorbieren, weil man von dieser Fähigkeit zur Reindarstellung des Heliums Gebrauch macht. Je niedriger der Siedepunkt, je flüchtiger und je schwerer kondensierbar das Gas ist, umso geringer ist die Absorption (J. DEWAR, *Ch. N.* **97**, 16 [1908]). 1 *ccm* Kohle absorbiert (J. DEWAR, *C. r.* **139**, 261 [1904]; G. CLAUDE, *ibid.* **158**, 861 [1914]) folgende Volume von

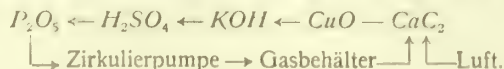
	bei 0°	bei –185
Sauerstoff	18 <i>ccm</i>	230 <i>ccm</i>
Argon	12 "	175 "
Kohlenoxyd	21 "	190 "
Stickstoff	15 "	155 "
Wasserstoff	4 "	135 "
Helium	2 "	15 "

Über die physiologischen Eigenschaften der Edelgase ist nichts Positives bekannt. Argon hat an der Respiration keinen Anteil. Der ausgeatmete Stickstoff enthält fast dieselbe Argonmenge wie vorher (A. KELLAS, *Ch. N.* **72**, 308 [1895]). Interessant ist, daß die Bakterien in den Wurzelknöllchen der Leguminosen neben Stickstoff auch Argon absorbieren, ohne ihn aber gleich ersterem zu fixieren.

Darstellung. Argon. Das Edelgas wird ausschließlich aus Luft hergestellt. Da sein Siedepunkt zwischen dem des Sauerstoffs und Stickstoffs liegt, so ist die Anreicherung an Sauerstoff, die bei der Verflüssigung der Luft erfolgt, mit einer relativen Zunahme des Argons dem Stickstoff gegenüber verbunden. Deshalb ist flüssige Luft ein vorteilhaftes Ausgangsmaterial (RAYLEIGH, Phil. Mag. [6] 5, 677 [1903]). Dasselbe gilt vom flüssigen Sauerstoff, der, ca. 96 % ig, in der Regel mehr als 3 % Argon enthält (G. CLAUDE, C. r. 151, 752 [1911]). Man entzieht der Luft erst den Sauerstoff, dann den Stickstoff, sowie Kohlensäure und etwas Wasserstoff auf chemischem Wege. Der alsdann noch verbleibende Rest ist „Rohargon“, das nur 0,25 Vol.-% Helium, Neon, Krypton und Xenon enthält. Diese Gase werden durch physikalische Methoden (fraktionierte Verflüssigung, Destillation, Diffusion, Absorption) entfernt.

RAYLEIGH beseitigte den Stickstoff in mühsamster Weise, indem er ein Gemisch von Luft mit überschüssigem Sauerstoff bei Gegenwart von Ätzkali dem Induktionsfunkenstrom aussetzte. Nach Absorption der Stickoxyde ließ er das zurückbleibende Gas glühendes Kupfer passieren, welches den Rest des Sauerstoffs an sich zog (RAYLEIGH und W. RAMSAY, Ch. N. 71, 51 [1895]; W. CROOKES, ibid. 65, 301 [1892]; A. BECKER, Z. Elektrochem. 9, 600 [1903]). Wesentlich zweckmäßiger ist RAMSAYS Verfahren, nach dem man erst den Sauerstoff in üblicher Weise entfernt und dann den „atmosphärischen Stickstoff“ mit glühenden Metallen, Magnesium, Calcium oder Lithium, behandelt, die ihn in der Hitze rasch unter Nitridbildung absorbieren. L. MAQUENNE (C. r. 121, 1147 [1895]) ersetzt das Calcium vorteilhaft durch ein Gemisch von Calciumoxyd und Magnesium, die sich bei Dunkelrotglut zu Calcium und Magnesiumoxyd umsetzen. Ersteres verschluckt in seiner feinen Verteilung den Stickstoff höchst energisch; natürlich kann man statt seiner auch elektrolytisch gewonnenes Metall gut gebrauchen. Schließlich sind auch Lithium, vom hohen Preis abgesehen, für den vorliegenden Zweck sehr dienlich (GUNTZ, C. r. 120, 777 [1895]; H. N. WARREN, Ch. N. 74, 6 [1896]) und Kombinationen dieser Mittel (W. RAMSAY und M. W. TRAVERS, Z. phys. Ch. 28, 241 [1899]; H. MOISSAN und A. RIGAUT, C. r. 137, 773 [1903]), so namentlich das sog. HEMPELSche Gemisch (s. dessen gasanalytische Methoden, 1900, 3. Aufl., S. 150), bestehend aus 1 T. Magnesium, 5 T. Kalk und 0,25 T. Natrium.

Das Verfahren der Argondarstellung, welches zurzeit das beste zu sein scheint, rührt von FR. FISCHER her (B. 40, 1110 [1907]; derselbe und O. RINGE, B. 41, 2017 [1908]; derselbe und G. ILIOVICI, B. 42, 534 [1909]; derselbe und O. HÄHNEL, B. 43, 1435 [1910]; derselbe und V. FROBOESE, B. 44, 92 [1911]; A. SIEVERTS und E. BERGNER, B. 45, 2577 [1912]; H. SIEVEKING und L. LAUTENSCHLAGER, Phys. Z. 13, 1043 [1913]). Er läßt Sauerstoff und Stickstoff gleichzeitig absorbieren, u. zw. durch Calciumcarbid. Der Stickstoff wird von diesem bekanntlich unter Bildung von Calciumcyanamid gebunden. Der Vorgang verläuft bei ca. 800° unter Verwendung des sog. POLZENIUSschen Gemisches (s. Bd. III, 210) quantitativ. Bei der Behandlung des Carbids mit Sauerstoff spielen sich mehrere Reaktionen gleichzeitig oder nacheinander ab. Es können sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenstoff bilden. Letzterer findet sich stets im Rückstande neben Calciumoxyd. Aus Feuchtigkeit gebildeter Wasserstoff, ev. entstandene Kohlenwasserstoffe, etwas Kohlenoxyd etc. werden schließlich durch glühendes Kupferoxyd oxydiert. Die Verbrennungsprodukte werden in bekannter Weise durch festes Ätzkali, konz. Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gebunden. Die ganze Anlage wird durch folgendes Schema dargestellt:



Sie gestattet, in 2 Tagen bis zu 11 l Argon zu gewinnen. Das Carbid wird vor dem Gebrauch im Vakuum gegläut, um Gase (Acetylen) und teerige Produkte zu entfernen. Der Carbidbehälter ist ein eiserner, an seinem vorderen Teil mit Kühlung versehener Zylinder. Er faßt 7 kg Carbid und wird durch 3 Zehnbrenner erhitzt. Die für den Zweck besonders konstruierte Zirkulierungsvorrichtung befördert in jeder Minute ca. 1 l Gas weiter. Schließlich wird noch eine TOPLER-Pumpe in den Kreislauf eingeschaltet, um das unter Unterdruck stehende Gas in einem Gasometer zusammenzupumpen bzw. das Gas in ihm auf Atmosphärendruck zu bringen, und um Wäagegläschen, die zur Analyse dienen, zu evakuieren. Man läßt im Laufe von 2 Tagen ca. 1200 l getrocknete Luft in den Apparat treten, sperrt dann den Luftzutritt endgültig ab und läßt das gewonnene Gas am dritten Tage, zuletzt über frischem Carbid oder HEMPELSchem Gemisch, weiterkreisen, bis sein Druck nicht mehr abnimmt. Die Reinheit

des erhaltenen Argons wird durch Bestimmung der Dichte, Durchföngung bei Gegenwart von Sauerstoff und Kalilauge und spektralanalytische Untersuchung festgestellt. Sollten trotz bester Dichtung auf sie ist natürlich der größte Wert zu legen. Spuren von Luft in den Apparat gedungen sein, so entfernt man sie, indem man das Gas nochmals in einer kreisförmig geschlossenen Apparatur automatisch über glühendes Calcium streichen läßt. Auch kann man es der fraktionierten Krystallisation unterwerfen, die durch Abkühlen des verflüssigten Argons mit flüssiger Luft zu erreichen ist. Die beigemischte Luft krystallisiert nämlich schon bei einer Fraktionierung zusammen mit etwas Argon aus. Ein etwas größerer Luftgehalt verhindert die Kondensation des vorhandenen Neons und erlaubt, in einer Operation eine neonfreie und eine neonreichere Fraktion zu gewinnen. Die vollständige Trennung des Argons von den übrigen Edelgasen ist außerordentlich mühsam. Sie geschieht am besten durch fraktionierte Destillation des flüssigen Rohargons. Zuerst gehen Helium und Neon, dann Argon, schließlich Krypton und Xenon über. Die Reinheit der einzelnen Fraktionen ist schwer nachzuweisen. Das Spektroskop versagt meist, wenn nur Spuren von Verunreinigungen vorliegen. Ein Gasteil kann erst dann als rein betrachtet werden, wenn die Dichte mehrerer Fraktionen gleich geblieben ist (W. RAMSAY und M. W. TRAVERS, *Z. phys. Ch.* **38**, 641 [1901]).

Weitere Literatur s. noch W. RAMSAY, *Nature* **76**, 269 [1907]; A. T. CAMERON, *Proc. Chem. Soc.* **23**, 217 [1907]; J. STARK, *Phys. Z.* **14**, 497 [1913].

Helium. Das Gas wird am bequemsten und zweckmäßigsten aus heliumhaltigen Mineralien, am besten aus Cleveit dargestellt (W. RAMSAY, *A. ch.* [7] **13**, 449 [1898]).

Kocht man das feingepulverte Mineral mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man gute Ausbeuten, hat aber bei Verarbeitung größerer Mengen gewisse Schwierigkeiten. Auch Erhitzen mit Kaliumpyrosulfat ist zweckmäßig. Da sich aber herausgestellt hat, daß direktes Erhitzen des Cleveits auf 1000–1200° dieselbe Ausbeute liefert wie seine chemische Behandlung, so ist dieses Verfahren schließlich am einfachsten (A. SIEVERTS und E. BERGNER, *B.* **48**, 2577 [1912]). Das gepulverte Mineral wird in einem Porzellanrohr im elektrischen Ofen im Vakuum erhitzt. Ein Quecksilbermanometer zeigt den jeweiligen Druck an. Hartglasrohre sind unbrauchbar, weil sie sich im Vakuum nicht hoch genug erhitzen lassen, Quarzglasrohre, weil sie Helium diffundieren lassen (A. JACQUEROD und F. L. PERROT, *C. r.* **139**, 789 [1904]). Das entwickelte Gas passiert dann eine Schicht glühendes Kupferoxyd und ein Schiffehen mit festem Atzkali, um Wasserstoff, Wasser und Kohlensäure zu beseitigen. Zur Reinigung benutzt man denselben Apparat wie beim Argon. Erleichtert wird die Aufgabe, wenn man in ihn ein Rohr mit Cocosnußkohle einschaltet, die man durch Erhitzen im Vakuum gasfrei gemacht hat. Kühlt man das Rohr mit flüssiger Luft ab, so absorbiert es alle verunreinigenden Gas mit Leichtigkeit (J. DEWAR, *Proc. R. Soc.* **74**, 127 [1904]; G. GEHLHOFF, *Phys. Z.* **14**, 839 [1913]). Das Spektrum des so gereinigten Gases zeigt nur Heliumlinien. Auch die Eigenschaft des Heliums, durch 1100° heiße Quarzröhren zu diffundieren, kann zur Reinigung benutzt werden (A. JACQUEROD und F. L. PERROT, *C. r.* **144**, 135 [1907]).

Aufbewahrung des Gases in Glasröhren s. W. RAMSAY (*A. ch.* [7] **13**, 451 [1898]).

Wesentlich komplizierter ist die Isolierung des Heliums aus atmosphärischer Luft, Erd- und Quellgasen etc., weil es in diesen Gasen zumeist nur in äußerst geringer Menge enthalten ist und von den übrigen Edelgasen nur durch physikalische Methoden getrennt werden kann. Dennoch müssen natürlich diese Ausgangsmaterialien oft genug benutzt werden, da man das größte Interesse daran hat, ihren Heliumgehalt quantitativ festzustellen, besonders, um Beziehungen zur Radioaktivität der betreffenden Gase zu finden. Um die Untersuchung der Quell- und Erdgase auf einen Gehalt an Helium hat sich CH. MOUREU (*C. r.* **142**, 1155 [1905]; **143**, 795 [1906]) sehr verdient gemacht. In verbesserter Form wurde sein Apparat zum gleichen Zweck von H. SIEVEKING und L. LAUTENSCHLÄGER (*Phys. Z.* **13**, 1043 [1913]) benutzt. W. RAMSAY und M. W. TRAVERS (*Proc. R. Soc.* **67**, 329 [1900]) stellten Helium durch Fraktionierung flüssiger Luft her. Helium und Neon sind leichter flüchtig als Argon, Krypton und Xenon und reichern sich daher in dem stickstoffreichen Gasgemisch an, das sich aus flüssiger Luft entwickelt. Man verflüssigt dieses Gemisch und bläst Luft hindurch, die einen Teil des Stickstoffs und Argons, sowie die Hauptmenge des Heliums und Neons mit sich reißt. Dann wird der Stickstoff durch die üblichen Methoden entfernt, das Restgas (Helium, Neon und Argon) verflüssigt und durch Fraktionierung vom Argon befreit. Kühlt man schließlich mit flüssigem Wasserstoff, so bleibt nur Helium gasförmig, während Neon sich verflüssigt. Holzkohle wird auch hier mit Vorteil benutzt, um alle Gase außer Helium und Neon durch Absorption zu beseitigen.

In den letzten Jahren ist es gelungen, technisch durch fraktionierte Verflüssigung von Luft ein Gasgemisch herzustellen, das ca. 50% Helium und Neon enthält (G. CLAUDE, *Z. angew. Ch.* **26**, III, 820 [1913]; L'AIR LIQUIDE, SOC. ANON. POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE, Paris, *D. R. P.* 239322) und zweifellos das beste Ausgangsmaterial für die Reindarstellung der beiden Edelgase abgibt. Der komplizierte Verflüssigungsapparat ist so eingerichtet, daß das Helium-Neon-Gemisch ununterbrochen abfließt, ohne daß die Sauerstofferzeugung gestört wird. Ein Apparat, der 50 *cbm* Sauerstoff in der Stunde liefert, gibt 100 *l* des Gemisches täglich.

Neon, Krypton und Xenon können durch häufiges Fraktionieren voneinander getrennt werden (W. RAMSAY und M. W. TRAVERS, *Z. phys. Ch.* **38**, 150, 658 [1901]). Krypton kann aus dem Verdampfungsrückstand von flüssiger Luft isoliert werden (A. LADENBURG und C. KRÜGEL, *Akad. W.* **16**, 212 [1900]), Krypton sowie Xenon aus mit Luft getränkter Holzkohle (J. DEWAR, *Ch. N.* **97**, 16 [1908]). S. ferner G. GEHLHOFF, *Phys. Z.* **14**, 840 [1913].

Zur **quantitativen Bestimmung** der Edelgase werden die angegebenen Methoden sinngemäß verwendet. So bestimmt man z. B. den Argongehalt in 1 *l* getrockneter Luft, indem man sie bei 500° 2 Stunden lang durch 2 Röhren leitet, die mit Magnesium-Kalkgemisch oder mit Calcium gefüllt sind (TH. SCHLÖSING FILS, *C. r.* **121**, 525 [1895]; H. MOISSAN, *C. r.* **137**, 600 [1903]). Schon 400 *ccm* Luft reichen aus, Helium und Neon zu isolieren, wenn man nach H. und E. ERDMANN (*Ch. Ztrbl.* **1912**, I, 522) verfährt. Man kühlt die Luft mit im Vakuum siedender flüssiger Luft ab, befreit sie dadurch von der Hauptmenge des Stickstoffs und Sauerstoffs und reichert die beiden Edelgase in ca. 10 *ccm* an. Sie werden dann mit frisch geglühter und gekühlter Cocosnußkohle in Berührung gelassen, bis das Restgas ein stickstofffreies Spektrum zeigt. Dann wird es gemessen.

Der **Nachweis** von Argon in Luft wird bequem geführt, indem man sie bei Gegenwart von Kalium Induktorentladungen aussetzt, bis das Argonspektrum deutlich und rein hervortritt (G. GEHLHOFF, *Phys. Z.* **14**, 840 [1913]). Ein kleiner, sehr zweckmäßiger Apparat (G. GEHLHOFF, l. c.) gestattet, Helium in Mineralgasen nachzuweisen. Das Mineral wird mit Kaliumbichromat oder -bisulfat in einem Hartglasrohr erhitzt und das entwickelte Gas in oben beschriebener Weise mit Cocosnußkohle behandelt. Das Edelgas wird durch seine gelbe Farbe im durchfunkenen Spektralrohr erkannt. Große Vorsicht ist bei Beurteilung der gelben Heliumlinie nötig. Sie kann durch naheliegende Linien von Stickstoff, Quecksilber oder Natrium vorgetäuscht werden. Über den spektroskopischen Nachweis von Helium in anderen Gasen s. J. N. COLLIE und W. RAMSAY (*Ch. Ztrbl.* **1896**, I, 739), in dem aus Radiumbromid entwickelten Gase F. GIESEL (*B.* **38**, 2299 [1905]); Nachweis von Neon in geringen Luftmengen: G. CLAUDE (*C. r.* **158**, 861 [1914]) und G. GEHLHOFF, l. c.

Verwendung. Argon ist zur Füllung von Gasthermometern empfohlen worden (J. P. KUENEN und W. W. RANDALL, *Ch. N.* **72**, 295 [1895]). Bekanntlich muß in den Birnen elektrischer Glühlampen ein ganz bestimmter Druck herrschen, will man höchste Lebensdauer derselben erzielen. Man erhält ihn nach *D. R. P.* 236967 (Soc. FRANÇAISE D'INCANDESCENCE PAR LE GAZ, SYSTÈME AUER), indem man die Fäden aus Vanadin, Titan oder anderen stickstoffbindenden Metallen herstellt, dann die Birnen auf 2–3 *mm* Druck entlüftet und nun die Fäden auf Weißglut erhitzt. Indem das Fadenmaterial die letzten Reste von Stickstoff und Sauerstoff absorbiert, hinterbleibt eine Argonatmosphäre von dem gewünschten Druck in den Birnen. 1914 war komprimiertes Argon in Stahlflaschen im Handel. Es sollte als indifferentes Gas den Stickstoff in der Experimentaltechnik ersetzen.

Auch Helium eignet sich zur Füllung von Gasthermometern. Ein derartiges Thermometer gibt z. B. den Siedepunkt des Sauerstoffs bei wechselnden Drucken übereinstimmend mit einem Wasserstoffthermometer an (K. OLSZEWSKI, *Ann. Phys.* [2] **59**, 184 [1896]; J. P. KUENEN und W. W. RANDALL, *Ch. N.* **72**, 295 [1895]), darf aber nicht aus Quarzglas bestehen, weil dieses das Gas diffundieren läßt. A. TSCHERMAK (Pflügers Archiv **88**, 95 [1901]) empfiehlt das Heliumspektrum zur Eichung von Wellenlängen von Spektralapparaten; E. DORN (*Ann. Phys.* [4] **16**, 784 [1905]) schlägt PLÜCKERSche Heliumröhren zum Nachweis schneller elektrischer Schwingungen vor.

Der Kuriosität wegen sei erwähnt, daß Helium auch zur Füllung von Luftballons empfohlen worden ist (ERDMANN).

Neon hat wegen seiner Durchlässigkeit für elektrisches Licht technische Bedeutung erlangt (G. CLAUDE, *Z. angew. Ch.* 26, III, 820 [1913]). Es wird statt des Stickstoffs zur Füllung von MOORE-Röhren benutzt. Die erforderliche Potentialdifferenz ist ca. 3mal geringer, die erzielte Leuchtkraft 4mal größer, die Stromausbeute ca. 3mal so groß wie bei Verwendung von Stickstoff. Auch soll dieses Neonlicht das Sehvermögen günstig beeinflussen. Da ihm aber blaue Strahlen vollständig fehlen, so eignet es sich nur für Reklamebeleuchtung; doch kann man diesem Übelstand abhelfen, wenn man Korrektionsröhren, die etwas Quecksilber enthalten, anbringt. Letzteres verdampft sofort und beseitigt die rötliche Färbung des reinen Neonlichts. Sehr gut eignet sich das fabrikmäßig gewonnene Helium-Neongemisch (s. o.) zur Füllung der MOORE-Röhren. Mit einem Edelgasgemisch sind auch neue WOTAN-Lampen (Typ G) der SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE gefüllt; sie kommen in den für jede Art von Innenbeleuchtung geeigneten Größen bis zu 40 Watt herab in den Handel. Bei gleichem Stromverbrauch geben sie ca. 40% mehr Licht als gewöhnliche Metalldrahtlampen.

Neon wird weiterhin zur Verflüssigung von Wasserstoff bei 1–20 *Atm.* Druck vorgeschlagen (H. ERDMANN, *D. R. P.* 224634). Man leitet ihn in ein Gefäß, das mit flüssigem, unter vermindertem Druck stehendem Neon gekühlt wird. Verunreinigungen wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure fallen als schwerer Niederschlag zu Boden, so daß der verflüssigte Wasserstoff von ihnen abgegossen werden kann, während das Neon wieder gesammelt und erneut verflüssigt wird.

Literatur: W. RAMSAY, Die edlen und die radioaktiven Gase. Leipzig 1908, Akad. Verlagsgesellschaft; Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung. 3. Aufl., Deutsch von Huth. Halle 1907; Über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehungen zum periodischen Gesetz, *B.* 31, 3111 [1898]. — M. MUGDAN, Argon und Helium, 2 neue gasförmige Elemente. *Ch. V.* Bd. I, Heft 4, Stuttgart 1896, Ferdinand Enke. — W. PRANDTL, Die Edelgase. GELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, 1, 149, Heidelberg 1907, C. Winther. *G. Cohn.*

Edelsteine, künstliche. Die Freude an schönen und seltenen Steinen ist ebenso alt, wie die an edlen Metallen; schon bei den ältesten Kulturvölkern finden wir Edelsteine, aber auch schon das Bestreben, diese nachzuahmen und sie durch leichter zugängliche Stoffe zu ersetzen. Die Ägypter wußten schon hübsche Glasflüsse und Emailen herzustellen, und die Alten verstanden es auch bereits, aus Glasflüssen einen Onyx zusammenzukitten. PLINIUS warnt schon vor den aus Glas bestehenden Edelsteinfälschungen. Diese werden seit dem 13. Jahrhundert fabrikmäßig in Venedig hergestellt; später gesellten sich Fabriken in Wien, Paris und Böhmen hinzu, die meist Glas und Glasperlen als Hauptartikel erzeugten. Heute gibt es Nachahmungen (Imitationen) von Saphiren, Rubinen, Smaragden, Topasen und Diamanten in großer Menge, die in geschliffenem Zustand auf den ersten Blick nur schwer von echten Steinen zu unterscheiden sind. Aber schon durch einfache wissenschaftliche Untersuchungsmethoden, die weiter unten ausführlicher beschrieben werden, gelingt es verhältnismäßig leicht, diese Fälschungen von den echten natürlichen Steinen zu unterscheiden; denn bei allen diesen Nachahmungen handelt es sich um Glasflüsse, die chemisch ganz anders zusammengesetzt sind als die natürlich vorkommenden Edelsteine, die sie ersetzen sollen. Gerade die wichtigsten Eigenschaften der Edelsteine, nämlich ihre große Härte und ihre Unveränderlichkeit äußeren Einflüssen gegenüber, fehlen den Fälschungen immer. Dahingegen ist es in neuerer Zeit gelungen, Edelsteine künstlich darzustellen, die weder in der chemischen Zusammensetzung noch in ihren sonstigen Eigenschaften

von den natürlichen Steinen abweichen und deren Unterscheidung von den natürlichen äußerst schwierig oder überhaupt unmöglich ist. Diese sollen als synthetische Edelsteine von den oben genannten Nachahmungen unterschieden werden.

Wenn die Nachahmungen im eigentlichen Sinn auch gar nicht als künstliche Edelsteine bezeichnet werden können, so kann die Beschreibung ihrer Herstellung und ihrer Eigenschaften hier deshalb nicht unterbleiben, weil sie für weitere Kreise doch unter den Begriff künstlicher Edelsteine fallen; ferner aber, weil sie vom Publikum mit den synthetischen Steinen unabsichtlich verwechselt werden, und schließlich, weil manche Juweliere bestrebt sind, die synthetischen Edelsteine als „Kunststeine“ zu bezeichnen, wodurch im Publikum die Auffassung entstehen muß, daß sie zu den natürlichen Edelsteinen in demselben Verhältnis stünden, wie etwa Kunstleder zum Naturlleder oder Kunstseide zur natürlichen Seide. Kunstleder und Kunstseide sind aber kein synthetisches Leder und keine synthetische Seide, sondern Nachahmungen mit ähnlichen, aber durchaus nicht gleichen Eigenschaften und von völlig abweichender chemischer Zusammensetzung. Synthetische Edelsteine hingegen sind in ihren sämtlichen Eigenschaften, einschließlich der chemischen Zusammensetzung, mit den natürlichen Edelsteinen identisch.

Die Unterscheidung der natürlichen Edelsteine von den Nachahmungen setzt die Kenntnis der wichtigsten Eigenschaften der Edelsteine und der zu ihrer Feststellung dienenden Methoden voraus. Große Härte und Unangreifbarkeit gegen äußere Einflüsse und Einwirkungen sind die allerwichtigsten Bedingungen, die ein Edelstein erfüllen muß; sonst wird er beim Tragen in ganz kurzer Zeit unansehnlich. Edelsteine müssen daher härter sein als Quarz oder Bergkrystall; denn dieser findet sich in winzigen Splitterchen im Staub. Die kleinen Staubpartikelchen aber, die sich stets in der Luft befinden, legen sich auf die Hände, das Arbeitszeug und die Schmucksachen und scheuern in kurzer Zeit die glatten Flächen und die scharfen Kanten ab, wodurch der Stein seine Schönheit einbüßt, wenn er eben nicht härter ist als Quarz. Die verschiedenen Abarten des Quarzes, wie Amethyst, Karneol, Calcedon, Jaspis, Achat, Tigerauge, Katzenauge u. a. können darum auch nicht zu den Edelsteinen gerechnet werden. Die Härte ist somit eines der wichtigsten Unterscheidungsmittel von Edelsteinen und Nachahmungen. Denn diese erreichen nicht die Härte der echten Steine; sie sind durchweg viel weicher. Ihre Härte ist gleich der Härte von Glas, oft sogar noch geringer, etwa gleich dem Härtegrad 5 der Mohsschen Härteskala. Imitationen kann man also mit einem Bergkrystall oder einem Kieselsteinsplitter, ja auch mit einem harten Stahlstift, wie ihn die Juweliere vielfach anwenden, ritzen. Geschliffene Steine verwendet man jedoch ungern zu einer solchen Prüfung; denn wenn der echte Stein auch nicht geritzt wird, so kann er bei dieser Probe doch gelegentlich Schaden nehmen. — Ähnlich steht es mit der Prüfung des Schmelzpunktes, der bei den Nachahmungen aus Glasfluß wesentlich niedriger ist als bei echten Steinen; man mag nicht gern einen Stein der hohen Temperatur aussetzen, weil auch echte Steine dabei oft ihre Farbe ändern und ihre Schönheit einbüßen. — Oft wird auch die Wärmeleitfähigkeit zur Unterscheidung von natürlichen Steinen und Nachahmungen herangezogen. Haucht man z. B. einen Glasfluß und einen Diamanten gleichzeitig an, so bleibt der Hauch am Glas länger sichtbar als am Diamanten; denn die Gläser sind durchweg schlechtere Wärmeleiter als die Edelsteine.

Wenn der Stein nicht gefaßt ist, verwendet man sehr häufig die Prüfung des *spez. Gew.* Diese erfolgt in der bei physikalischen Untersuchungen üblichen Weise

z. B. mittels des Pyknometers, mit der hydrostatischen Wage oder sehr häufig mittels schwerer Flüssigkeiten, deren Dichte man sehr bequem mit der MOHRschen Wage bestimmen kann. Als schwere Flüssigkeiten kommen zur Anwendung Bromoform, CHBr_3 , $D = 2,9$, mit Benzol zu verdünnen; Methylenjodid, CH_2J_2 , $D = 3,3$, sehr teuer — durch Zusatz von Jod und Jodoform kann D auf 3,6 gebracht werden — Verdünnung durch Benzol; Kaliumquecksilberjodid (TOULETSche Lösung): Gemisch der Lösungen von Quecksilberjodid und Kaliumjodid, größte erreichbare $D = 3,19$, Verdünnung durch Wasser. Schwimmt der zu untersuchende Edelstein auf der Flüssigkeit, so ist seine Dichte geringer, geht er unter, so ist sie größer, und schwebt er darin, so ist sie gleich der der Flüssigkeit. Durch Verdünnung mit den genannten Stoffen kann die Dichte der schweren Lösungen beliebig verkleinert werden. Zur schnellen Herstellung einer schweren Flüssigkeit von bestimmter Dichte wirft man kleine, etwa erbsengroße Mineralstückchen (Indikatoren), deren Dichte man genau bestimmt hat, hinein und verdünnt so lange, bis diese gerade in der Flüssigkeit schweben, also die gleiche Dichte haben. Dieses Untersuchungsmittel versagt fast nie, wenn es sich darum handelt, eine Fälschung von einem Edelstein zu unterscheiden; denn nur in sehr seltenen Fällen ist deren Dichte gleich groß. Die Methode wird daher von den Mineralogen fast allgemein angewendet, wenn es sich um schnelle, keine allzugroße Genauigkeit erfordernde Bestimmung der Dichte handelt.

Die allermeisten Edelsteine, mit Ausnahme des Diamants, Granats und Spinells, sind nun außerdem doppeltbrechend. Sobald man sie bei gekreuzten Nicols unter das Polarisationsmikroskop bringt, hellen sie das Gesichtsfeld auf. Die Glasflüsse aber tun das niemals durch ihre ganze Masse gleichmäßig; nur infolge von Spannungszuständen im Glas kann an einzelnen Stellen des Glasflusses Doppelbrechung auftreten. Daher kann man mittels des Polarisationsmikroskops vielfach sehr schnell entscheiden, ob man einen echten Stein oder eine Nachahmung vor sich hat. — Doppeltbrechende Mineralien zeigen außerdem, wenn sie gleichmäßig gefärbt sind, vielfach die Erscheinung des Dichroismus oder Pleochroismus: wenn man in 2 verschiedenen Richtungen durch sie hindurchsieht, erscheinen sie verschieden gefärbt. Mit der dichroskopischen Lupe erkennt man sehr leicht auch verhältnismäßig geringen Dichroismus, den man mit bloßem Auge nicht mehr wahrnehmen kann.

Die chemische Analyse kann naturgemäß nicht zur Anwendung kommen; denn sie setzt die Vernichtung des Steines voraus; das Material müßte pulverisiert und dann aufgelöst werden. Doch wendet man häufig Ätztinte aus Flußsäure zur Prüfung auf Echtheit an; man versucht dann nur festzustellen, ob die Oberfläche eines Steines durch diese Flüssigkeit matt, also angegriffen wird. Glasflüsse werden durch Ätztinte stets angegriffen. Diamant z. B. bleibt völlig unverändert.

Diese hier nur kurz skizzierten Prüfungsmethoden, zu denen noch die Bestimmung des Brechungsindex und der Dispersion gelegentlich hinzutreten können, führen auf alle Fälle zur sicheren Feststellung, ob eine Fälschung oder ein echter Stein vorliegt. Häufig genügt schon eine derartige Bestimmung. Oft müssen mehrere dieser Methoden zur Anwendung kommen. Neuerdings sind nun noch RÖNTGEN- und Radiumstrahlen zur Unterscheidung und sicheren Erkennung von Edelsteinen herangezogen worden. Bei der Untersuchung durch RÖNTGEN-Strahlen verwendet man meist das photographische Verfahren. Diamant z. B. ist für RÖNTGEN-Strahlen vollkommen durchlässig, Glas, Quarz oder Bergkrystall und farbloser Topas sind undurchlässig und geben daher scharf umrissene Bilder auf der

RÖNTGEN-Platte, lassen sich also sehr leicht von Diamanten unterscheiden. Korund und seine Abarten, Rubin und Saphir, lassen RÖNTGEN-Strahlen nur zum Teil durch. Man kann so Rubin von roten Spinellen, Granaten und Turmalinen unterscheiden; Saphir von Cordierit, Cyanit und blauem Turmalin u. s. w. Ein eigenartiges Verhalten zeigen manche Edelsteine und Mineralien unter dem Einfluß von Radiumbestrahlung, indem sie ihre Farbe ändern. Heute kann diesem Verhalten der Mineralien den Radiumstrahlen gegenüber ebenso wie den Veränderungen, die durch ultraviolette und Kathodenstrahlen hervorgerufen werden, noch kaum eine praktische Bedeutung zugeschrieben werden, weil dazu die Untersuchungen noch nicht umfassend genug sind. Doch spielen diese Methoden, wie es scheint, schon eine gewisse Rolle bei der Unterscheidung der natürlichen Korundabarten von den synthetischen, worauf weiter unten noch hingewiesen werden wird.

Edelsteinnachahmungen oder Imitationen werden hergestellt aus einem leicht schmelzbaren Glas, das „Mainzer Fluß“ oder nach seinem Erfinder „Strass“ genannt wird. Heute werden sie hauptsächlich in Böhmen und in Paris erzeugt. Die geeigneten Glasflüsse, auch Glaspasten genannt, werden nach sehr verschiedenen, zum Teil schon alten Rezepten gewonnen, z. B. nach FONTAINE, nach DONAULT-WIELAND, nach LANÇOU u. a. Hier seien einige mitgeteilt:

9 T. feiner Quarzsand, 3 T. Pottasche, 3 T. Borax, $\frac{1}{2}$ T. Arsenik, 2 T. Mennige, 8 T. weißes bleifreies Glas oder 3 T. Bergkrystall, 3 T. Mennige, 3 T. gebrannter Borax, $\frac{2}{3}$ T. Kalisalpeter, $\frac{1}{6}$ T. Arsenik oder $7\frac{1}{2}$ T. Quarz, 10 T. Mennige, $1\frac{1}{2}$ T. Salpeter werden gemischt. Die Glassätze werden in Tontiegeln, am besten im Glas- oder Topferofen oder auch in einem gewöhnlichen Windofen bis zum ruhigen Schmelzen gelinde erhitzt, ohne umzurühren etwa 24 Stunden flüssig gehalten und dann, wenn sie nicht gefärbt werden sollen, äußerst langsam gekühlt. Sollen sie aber farbige Edelsteinnachahmungen liefern, dann werden sie in geschmolzenem Zustand in kaltes Wasser gegossen; die entstehende spröde und rissige Glasmasse wird dann sehr fein gepulvert und mit dem ebenso sorgfältig gepulverten Färbemittel, das fast immer ein Metalloxyd ist, möglichst gleichmäßig durchgemischt. Die Mischung wird dann wieder im Tiegel gerade eben geschmolzen, etwa 30 Stunden in Fluß gehalten und darauf ganz allmählich abgekühlt. Die blaue Farbe wird meist durch Kobaltoxyd, die rote durch metallisches Gold (Goldpurpur) oder durch Manganoxyd, die grüne Smaragdfarbe durch ein Gemisch von Kupferoxyd und Chromoxyd, die gelbe durch Silberoxyd, Silberchlorid oder Antimonoxyd u. s. w. hervorgebracht. Es gehört jedoch nicht allzuviel Übung dazu, die auf diese Weise erzeugten Farbtöne in den Glasflüssen von den durchaus eigentümlichen Farben der natürlichen Steine zu unterscheiden.

Die 3 oben angeführten Rezepte führen Bleioxyd in Form von Mennige auf, weil dieses bekanntlich zur Erhöhung des Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögens dient. Ein Glas mit 50% Bleioxyd hat das Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen des Diamants. Doch nehmen mit dem Bleigehalt Härte und Schmelzpunkt ab, während die Dichte erheblich zunimmt. Durch Thalliumsalze werden Lichtbrechung und Zerstreuung noch stärker erhöht als durch Blei. Zugleich aber steigt dann auch die Dichte ganz erheblich, nämlich über 4 bis zu 5,6, wodurch derartige Imitationen wieder leicht vom Diamanten, dem die D 3,5 zukommt, zu unterscheiden sind. Ein Thalliumglas von der D 4,18 hat die Dispersion 0,049, der Diamant 0,057, Flintglas (Bleiglas) 0,037. Da die Herstellung dieser Nachahmungen sehr sorgfältiges Arbeiten erfordert und die Ausgangsstoffe sehr rein sein müssen, so sind gute Nachahmungen recht teuer, und dennoch sind sie ihrer geringen Härte wegen völlig wertlos. Denn ihre Schönheit, die der echten Steine anfangs nicht viel nachsteht, verblaßt in sehr kurzer Zeit, weil sie sehr schnell abgenutzt und dadurch matt und unansehnlich werden.

Ein wenig besser, weil etwas härter, sind die neuerdings in den Handel kommenden Edelsteinnachahmungen aus geschmolzenem Bergkrystall, die eben die Härte von Quarz haben. — Wo derartige Steine oder Glasflüsse, wie die oben beschriebenen, als echt verkauft werden, handelt es sich um ganz groben Betrug. Im allgemeinen werden sie ja auch als Nachahmungen deutlich gekennzeichnet und

z. B. Juradiamanten, Similibrillanten, Beradiamanten u. s. w. genannt. Der sog. „synthetische Smaragd“ ist ein Glas, das einen Zusatz von Berylliumoxyd erhalten hat. Von anderen Täuschungsverfahren soll hier nur die Unterschiebung sog. Dubletten erwähnt werden, bei denen kleine Scheibchen echter Steine über Glasflüsse oder billigere Edelsteine gekittet werden, so daß der Eindruck entsteht, der ganze Stein sei wie seine Oberfläche echt.

Die **Mineralsynthesen**, welche Steine von derselben Zusammensetzung und mit denselben Eigenschaften wie die natürlichen liefern, haben die Mineralogen und Chemiker schon lange beschäftigt. Zunächst glaubte man, der Natur ihre Bildungsgesetze abgelauscht zu haben, wenn im Laboratorium eine derartige Synthese geglückt war; doch heute weiß man, daß das Mineral nicht auf demselben Wege entstanden zu sein braucht, sondern daß es in den meisten Fällen unter ganz anderen Bedingungen gebildet worden ist. Systematische Forschungen auf diesem Gebiet fehlen fast noch vollständig; die vorhandenen Ergebnisse laufen, wenn man von den allerneuesten Arbeiten des Amerikaners A. L. DAY, C. DOELTERS und ihrer Schüler absieht, mehr oder weniger aufs Probieren hinaus. Unter den zahlreichen künstlich gewonnenen Mineralien sind denn auch einige Edelsteine schon im vorigen Jahrhundert erhalten worden. Dahin gehören verschiedene Spinelle, Zirkon, Topas, Beryll, Korund und Diamant (s. C. W. C. FUCHS, Die künstlich dargestellten Mineralien, Harlem 1872; F. FOUQUÉ ET MICHEL LÉVY, Synthèse des minéraux et des roches, Paris 1882; R. BRAUNS, Chemische Mineralogie, Leipzig 1896; C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie, Dresden 1911; derselbe, Petrogenesis Braunschweig 1906). Von diesen Edelsteinen hat sich das Interesse der Forschung in erster Linie 2 ihrer chemischen Beschaffenheit nach sehr einfachen Stoffen, nämlich dem Diamant und dem Korund mit seinen Abarten, dem roten Rubin und dem blauen Saphir, zugewendet.

Der Diamant. Die künstliche Darstellung des Diamanten bietet bisher zwar nur theoretisches Interesse; denn die künstlichen Diamanten sind so klein, daß sie als Schmucksteine gar nicht verwendet werden können, und sie sind viel teurer als natürliche von derselben Größe. Aber über die Lösung dieses Diamantproblems treten oft so abenteuerliche Gerüchte auf, daß es sich lohnt, einmal zusammenzufassen, was bisher erreicht ist und in welcher Richtung die Schwierigkeiten bei der künstlichen Herstellung von Diamanten liegen. Dann dürfte es auch wünschenswert sein, eine Art Reinigung in der Literatur vorzunehmen, in der eine ganze Anzahl von Diamantgewinnungsverfahren kritiklos und getreulich immer wieder mitgeschleppt wird.

Da der Wert der Diamanten mit der Größe ganz beträchtlich wächst, so lag der Gedanke, eine Anzahl kleinerer Diamanten zusammenzuschmelzen, den FRANZ I. mit Hilfe eines großen Brennspiegels im Jahre 1751 in Florenz zuerst zu verwirklichen suchte, recht nahe. Das Ergebnis war durchaus negativ. Denn die aus Kohlenstoff bestehenden Edelsteine wurden dabei kleiner, weil sie teilweise verbrannten, und der größte davon wurde außerdem schwarz. Ähnliche erfolglose Versuche führten 1782 FOUCROY und später CLARKE aus. Die älteren Versuche, den amorphen Kohlenstoff oder den Graphit in Diamant überzuführen, muten zum Teil recht seltsam an. SILLIMAN (Schweigg. Jahrb. Chem. Phys. 39, 87 [1823]) fand, daß der aus Holzkohle bestehende Zinkpol einer Batterie sich oftens verlängerte, wenn er einem Kupferpol gegenübergestellt und ein Lichtbogen erzeugt wurde. Er glaubte, die kleinen weißen und durchsichtigen Kugeln, die sich daran bildeten, seien Diamanten, die aus dem im Kupfer enthaltenen Graphit auf den Kohlepol übergegangen wären. CAGNIARD DE LATOUR (J. Ch. Ph. V, 38) erhielt auf ähnlichem Wege sehr harte Krystalle, die er für Diamanten ansprach, die von THENARD aber als Silicate erkannt wurden. Auch GANNAL (Schweigg. Jahrb. Chem. Phys. 3, 468 [1828]) bildete sich ein, Diamanten erhalten zu haben; doch eine genaue Analyse, die später vorgenommen wurde, vernichtete auch seinen Traum. Im Jahre 1853 versuchte DESPRETZ, den Kohlenstoff langsam zu verflüchtigen, um aus dem Dampf Krystalle zu bekommen (C. r. 37, 369), und CHANCOURTOIS (C. r. 63, 22) meinte, daß man Diamant erhalten könne, wenn man Kohlenwasserstoffe langsam oxydiere, indem man sie durch Sand hindurchleite, dem etwas faulende organische

Substanz zugesetzt wäre, der Kohlenstoff solle sich in der Natur ähnlich, wie Schwefel aus Schwefelwasserstoff, in Krystallform aus Kohlenwasserstoffexhalationen abscheiden.

Alle diese Versuche sind völlig ergebnislos gewesen. Sehr viel ernster zu nehmen sind schon die von J. B. HANNAY aus Glasgow, „On the Artificial Formation of the Diamond“, über die G. STOKES der Royal Society of London im Jahre 1880 berichtet (*Proc. R. Soc.* 30, 450). Er brachte in schmiedeeisernen Röhren von 60 *cm* Länge, 10 *cm* äußerem und 2 *cm* innerem Durchmesser flüssige Kohlenwasserstoffe (paraffin sprit), gemischt mit gereinigtem Knochenöl, mit Alkalimetallen (hauptsächlich Natrium und Lithium) zusammen, schweißte die Röhren zu und erhitzte sie im Bombenofen auf Rotglut. Eine Füllung bestand z. B. aus 3 *g* Lithium, etwas Lampenruß und $\frac{2}{3}$ des Bombeninhalts an Knochenöl und Paraffinen; sie wurde 14 Stunden auf Rotglut erhitzt, dann abgekühlt und angebohrt, wobei die darin enthaltenen Gase unter großem Druck entwichen. Von 80 derartigen äußerst gefährlichen und aufregenden Versuchen sind nur 3 zu Ende geführt worden; denn meistens explodierten die Gefäße, obwohl sie aus dem allerbesten Material bestanden. In den Bomben setzte sich eine schwarze Masse ab, in der einzelne winzige durchscheinende Stückchen eingebettet waren, die das Aussehen von Diamanten hatten. Bei einer quantitativen Verbrennung von 14 *mg* fand er einen Kohlenstoffgehalt von 97,85%. Da sich außer Kohlendioxyd unter den Verbrennungsprodukten auch geringe Mengen Stickstoff befanden, 1,1% der Substanz, so zog HANNAY den Schluß, daß stickstoffhaltige Stoffe zugegen sein müßten, wenn sich aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Alkalimetallen Diamanten bilden sollten. Der hohe Druck der Gase schien ihm gleichfalls erforderlich zu sein.

In ein neues Stadium traten die Versuche zur Gewinnung von Diamanten durch die Feststellung, daß in manchen Meteoreisen Diamanten enthalten sind. 1888 hatten schon JEROFFJEFF und LATSCHNINOFF in einem sibirischen Meteoreisen schwarze Diamanten entdeckt. 1891 stellte C. FRIEDL Diamanten im Meteoreisen von Cañon Diablo fest, und bald darauf fand MOISSAN in demselben Meteoreisen durchsichtige und schwarze Diamanten, braune Kohle und Graphit. FRIEDL und MOISSAN suchten nun unabhängig voneinander die Bildungsverhältnisse des Diamants, wie sie nach ihrer Ansicht im Meteoreisen vorgelegen haben sollten, im Laboratorium zu verwirklichen. Der Umstand, daß MOISSAN mitten in einer Metallmasse des Meteoreisens in 2 deutlich zusammengepreßten und von amorphem Kohlenstoff umgebenen Streifen des Metalls 2 kleine durchsichtige Diamanten mit narbiger Oberfläche fand, brachte ihn auf die Vermutung, daß der Diamant im Meteoreisen unter Druck aus amorpher Kohle entstanden sei. FRIEDL meinte, dem Eisen die Stoffe zusetzen zu müssen, die im Meteoreisen von Cañon Diablo gefunden worden waren, wie Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und Nickel.

Als ausgezeichnetes Hilfsmittel kam MOISSAN gerade zur rechten Zeit, im Jahre 1892, seine eigene Erfindung des elektrischen Ofens sehr zustatten, mit dessen Hilfe es ihm gelungen ist, eine ganze Reihe von Stoffen darzustellen, die sich nur bei ganz hohen Temperaturen bilden. Im folgenden Jahre beschreibt er bereits (*C. r.* 116, 224 [1893]), wie er mit Hilfe seines Ofens Diamanten erhalten hat, während FRIEDLS Versuche wohl als erfolglos bezeichnet werden können. MOISSAN löste zuerst Kohlenstoff in geschmolzenem Silber und kühlte die aus seinem Ofen herauskommende Schmelze plötzlich ab. Später benutzte er statt des Silbers Eisen und kühlte in geschmolzenem Blei. Die beiden Metalle Silber und Eisen verhalten sich beim Erstarren wie gefrierendes Wasser; sie dehnen sich dabei aus. Nach MOISSANS Auffassung wird bei der Abkühlung der äußerste Metallmantel der geschmolzenen

Masse sofort fest und drückt dadurch, daß er sich beim Festwerden ausdehnt, auf den inneren noch flüssigen Kern; dieser muß also unter sehr hohem Druck erstarren. Da nun aber von allen 3 Kohlenstoffabarten — amorphe Kohle, Graphit, Diamant — die letzte die größte Dichte hat, d. h. bei gleichem Gewicht den kleinsten Raum einnimmt, so meinte MOISSAN, müsse nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang bei gewaltigen Drucken Diamant entstehen. Er hatte sich nicht getäuscht; denn bei der Behandlung des Eisenkerns mit Salzsäure, heißer Schwefelsäure, Flußsäure und endlich mit einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat (Nachweis des Diamants nach BERTHELOT-MOISSAN) blieben außer schwarzen carbonadoähnlichen Partikelchen auch durchsichtige übrig, die einen Rubin ritzten und bei 1000° im Sauerstoff verbrannten (Abb. 95a—96c). MOISSAN analysierte zunächst 6 mg davon und erhielt dabei 23 mg Kohlendioxyd; es war also Diamant. Der größte hatte einen Durchmesser von 0,5 mm. Im ganzen hat MOISSAN etwa 100 mg davon dargestellt und 3 Analysen gemacht, die sämtlich seine Auffassung einwandfrei bestätigten.

In neuerer Zeit sind MOISSANS Versuche von HENRY W. FISHER (*Electr. W. u. E.* 45, 844 [1905]) nach einem etwas abgeänderten Verfahren im MOISSANSchen Ofen bestätigt worden. W. PRANTL (*B.* 46, 216) beschreibt die Darstellung mikroskopischer Diamanten nach MOISSAN sogar schon als Vorlesungsversuch; die Schmelzung des Eisens erfolgt hierbei mittels Thermit.

Eine Zeitlang wurde hauptsächlich infolge eines Aufsatzes von LÉON FRANCK (*St. u. E.* 16, 585 [1896]) angenommen, daß im Hochofen-Roheisen und im Stahl auch Diamanten enthalten seien, und es wurden schon Stimmen laut, die verkündeten, Diamant würde bald als Nebenprodukt beim Hochofenprozeß abfallen. In einem Hochofenprodukt aus Luxemburg wurde „der größte bis jetzt erhaltene Diamant“, der den hochtrabenden Namen „der Stern von Luxemburg“ erhielt, gefunden. Schon MOISSAN hielt diese angeblichen Diamanten im Stahl für Korund; durch die Untersuchungen von OSMOND (*Rev. Métall.* 5, 80 [1908]) und später von JOHANNSEN (*St. u. E.* 29, 348 [1908]) haben sich diese angeblichen Diamanten meist als Korund, zum Teil als Carborund, SiC , herausgestellt.

BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 4, 393 [1898]) glaubte beobachtet zu haben, daß Elektrodenkohle sich in Diamant verwandeln könne, wenn man einen kräftigen elektrischen Strom hindurchschicke und wenn man die Kohle vorher mit Carbiden und einer Atmosphäre von Gasen umgebe, die Kohlenstoff enthielten. Seine Mittel erlaubten ihm, wie er l. c. berichtet, nicht, die Versuche im großen auszuführen. Er



Abb. 96 a. Diamant aus granuliertem Eisen.
100fache Vergr.

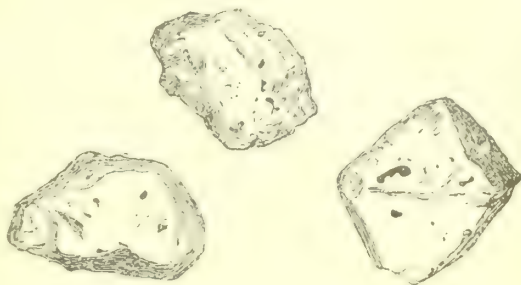


Abb. 96 b. Punktierte Diamanten. 80fache Vergr.



Abb. 96 c. Klarer, gut krystallisierter Diamant.
100fache Vergr. — Aus GROSSMANN-NEUBURGER.

gibt aber eine genaue Zeichnung des Ofens, in dem man die Diamanten erhalten müsse. A. LUDWIG (*Z. Elektrochem.* 8, 273 [1902]) hatte bei ganz ähnlichen Versuchen mit der Stromleitung durch Kohlen beobachtet, daß die Leitfähigkeit beim Sintern der Kohlen merklich zurückgeht. Er nahm an, daß sich vorübergehend Diamant aus der Kohle bilde, der als durchsichtiger elementarer Stoff — diese Substanzen leiten den Strom nicht — den Strom nicht leite. Wenn man in einem solchen Augenblick des Sinterns die Kohle abkühle, müßte man Diamant durch eine Art Unterkühlung erhalten; als er mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur kühlte, erhielt er jedoch nichts; daher kühlte er angeblich mit Wasser, das unter einem Druck von 2300 *Atm.* stand. Dabei will er denn wirklich Diamanten gefunden haben. Er ließ sein Verfahren und seinen Apparat in Deutschland und in England patentieren; aber von einer Gewinnung der Diamanten nach diesem Verfahren hat man nichts mehr gehört, ebensowenig wie von Diamanten nach dem Verfahren von BORCHERS. Recht eigenartig sind die Versuche von MAJORANA (*Atti Reale acad. dei Lincei Roma*, 5 u. 6 u. II), der sich auf MOISSANS Erfahrungen insofern stützte, als er wenigstens den hohen Druck zur Anwendung brachte: er schoß aus einem mit Pulver geladenen Mörser einen Stahlstempel gegen ein weißglühendes Kohlestückchen und preßte es auf diese Weise heftig zusammen. Auch er will natürlich Diamanten erhalten haben.

Einen ganz andern Weg hatte FRIEDLÄNDER (*V. B. G.* 1898) eingeschlagen. Er stützte sich dabei auf Versuche von LUZI, der nachgewiesen hatte, daß der Blue ground, das Muttergestein der Kapdiamanten, Kohlenstoff auch in Form von Diamant auflöst. FRIEDLÄNDER kam auf den Gedanken, die Diamanten durch Auflösen von Kohlenstoff im Muttergestein zur Krystallisation zu bringen; doch da sich der Blue ground nur sehr schwer schmelzen ließ, rührte er im Knallgasgebläse geschmolzenen Olivin, der in seiner Zusammensetzung dem Blue ground sehr ähnlich ist, mit einem Kohlestäbchen um und erhielt nebst amorphen braunen Massen, die der Einwirkung von Flußsäure widerstanden, 0,001–0,01 *mm* große braune Oktaeder, die er für Diamanten hielt. Sie widerstanden auch der Einwirkung von heißer Schwefelsäure, besaßen einen höheren Brechungsindex als Spinell, verbrannten beim Glühen im Sauerstoffstrom und hatten annähernd die *D* 3.

R. VON HASSLINGER schmolz das Muttergestein der südafrikanischen Diamanten, löste Kohlenstoff darin auf und fand schließlich in der Masse Oktaeder, die er für Diamanten ansprach, von 0,05 *mm* Größe. Zum Schmelzen verwendete er Thermitgemisch; die Schmelzung erfolgte in hessischen Tiegeln. Die Schmelze wurde mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Kryställchen waren vollkommen durchsichtig und wasserhell, stärker lichtbrechend als Spinell, ritzen Rubin und verbrannten im Sauerstoffstrom. Von besonderem Interesse erscheint die Tatsache, daß er die Diamanten auch erhielt, als er nicht freien Kohlenstoff, sondern gebundenen in Form von Calciumcarbid zugesetzt hatte. Der Kohlenstoff schien darnach in jedem Fall zunächst ein Carbid zu bilden, das dann bei der später erfolgenden Bildung von Silicaten, d. h. bei den beim Abkühlen der Schmelze erfolgenden chemischen Umsetzungen unter Ausscheidung von Kohlenstoff als Diamant zersetzt wird.

Mit Ausnahme der Versuche von HANNAY liefen die bisher beschriebenen Verfahren darauf hinaus, den Diamant entweder aus Lösungen von Kohlenstoff (im Eisen oder im Muttergestein) oder aus geschmolzenem Kohlenstoff (BORCHERS, LUDWIG, MAJORANA) zu erhalten. Diamanten durch Kondensation von Kohlenstoffdampf zu bekommen, ist deshalb nicht gut möglich, weil es nicht gelingt, den Kohlenstoff in Dampfform überzuführen. Aber schon HANNAY glaubte an die Mög-

lichkeit, daß auch aus kohlenstoffhaltigen Gasen unter Druck und bei genügend hoher Temperatur die Ausscheidung von Diamant erfolgen könne. G. ROUSSEAU (*C. r.* **117**, 164 [1893]) hat angeblich bei der Zersetzung von Acetylen im elektrischen Lichtbogen bei gewöhnlichem Druck neben Graphit auch kleine schwarze Diamantkörnchen erhalten; ja, MAUMENÉ (Ref. *Z. Elektrochem.* **3**, 550 [1897]) will sogar in dem bei der Acetylenbereitung abfallenden Kalkbrei Diamant gefunden haben. H. FRANCK hält es für möglich, daß durch Einwirkung von Kohlenstoff auf Calciumcarbid nach der Gleichung $\text{CaC}_2 + \text{CO} = \text{CaO} + 3\text{C}$ Diamant gebildet werden könne. Auch bei den neuerdings studierten Reaktionen:



(SCHENK und HELLER, *B.* **38**, 2132, 2139 [1905]) könnte, theoretisch wenigstens, der Diamant unter Umständen aus Kohlenoxydgas bei hohem Druck und unter Mitwirkung gewisser Metalle, die als Beschleuniger (Katalysatoren) für die Ausscheidung des Kohlenstoffs dienen, wie Nickel, Kobalt, Eisen, gewonnen werden (BAUER, *Z. Elektrochem.* **12**, 122 [1906]; KÖNIG, ebenda **12**, 441 [1906]). Unter diese Gruppe von Versuchen können auch die Beobachtungen v. BOLTONS (*Z. Elektrochem.* **16**

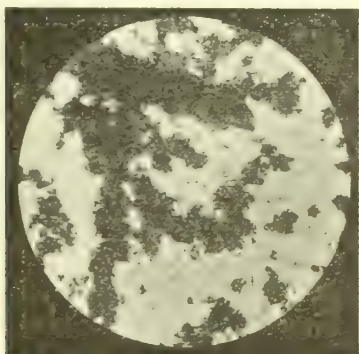


Abb. 97a. Diamantpulver.

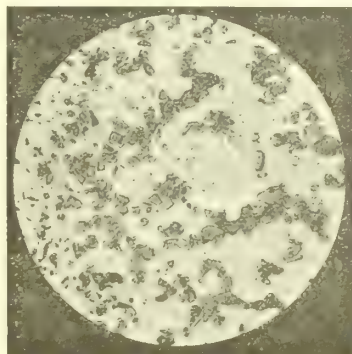


Abb. 97b. Dasselbe Diamantpulver nach der Behandlung mit Amalgam und Leuchtgas.

1910) über Diamantbildung gerechnet werden: In einem Reagensglas, das durch einen Gummistopfen verschlossen war, befand sich Natriumamalgam. In einigen Wochen bildete sich ein dunkler Rand unterhalb des Stopfens, der sich als Kohlenstoff erwies. Die Gegenwart von Schwefel beschleunigte die Reaktion. Quecksilber allein zeigte zwar dieselbe Erscheinung, jedoch erst nach wesentlich längerer Zeit oder beim Erhitzen. Natrium allein dagegen zeigte die Erscheinung nicht. Der Kautschuk muß vulkanisiert sein, und außerdem ist die Gegenwart von Feuchtigkeit erforderlich. In dem Kohlenstoff finden sich winzige Kryställchen, die im Sauerstoffstrom verschwinden, ebenso wie in einer Natriumcarbonatschmelze; es mußten also Diamanten sein. Daraufhin puderte v. BOLTON Glasgefäße innen mit feinem Diamantstaub und leitete Leuchtgas, das in derselben Weise durch Quecksilber zersetzt wird wie Kautschukgas, hindurch. Von dem Diamantpulver hat er bei 68facher Vergrößerung vorher eine Mikrophotographie gemacht (Abb. 97a). Nach 4 Wochen wurde das Pulver zum Zweck der Reinigung mit Flußsäure und Schwefelsäure behandelt und dann wiederum bei 68facher Vergrößerung photographiert (Abb. 97b). Das staubförmige Pulver war in wesentlich größere glänzende Kryställchen verwandelt, die das Verhalten von Diamant zeigten. Das Gesamtgewicht betrug jedoch weniger als 1 mg und reichte daher zu einer Analyse nicht aus.

Der Umstand, daß die allermeisten Diamantdarsteller ihre Diamanten nicht wie MOISSAN nacheinander mit Salzsäure, heißer Schwefelsäure, Flußsäure und schließlich mit einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt, und vor allem, daß sie keine Verbrennungsanalysen aufzuweisen haben, mahnt dringend zur Vorsicht ihren zum Teil recht optimistischen Behauptungen gegenüber. Wie der „Stern von Luxemburg“ und seine endliche Entlarvung zeigt, können auch vorsichtige und sorgfältig arbeitende Forscher argen Täuschungen unterliegen. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, dürfte es sich durchaus empfehlen, vorläufig einzig und allein die Untersuchungen MOISSANS für völlig einwandfrei zu halten, so lange, bis die Versuche der übrigen genannten Forscher durch ganz zuverlässige Nachprüfungen bestätigt sind.

Wird es nun je gelingen, größere Diamanten darzustellen? Diese Frage kann jedenfalls nicht ohne weiteres verneint werden. Es bleibt aber noch ein sehr schwieriges Stück Arbeit zu leisten, das hauptsächlich darin bestehen muß, erst einmal die Bedingungen herauszufinden, unter denen Kohlenstoff seine größte Beständigkeit in der Form von Diamant besitzt und unter denen er am leichtesten in diese Modifikation übergeführt werden kann. Heute macht man sich von den Beziehungen, die zwischen Graphit und Diamant bestehen, etwa folgende Vorstellung:

Die Bildung von Diamant ist nur bei verhältnismäßig hohen Drucken möglich. Nach NERNSTS Wärmetheorem kann die Umwandlungstemperatur bei gewöhnlichem Druck annähernd berechnet werden aus der Wärmetönung bei der Umwandlung von Diamant in Graphit, die sich aus der Differenz der Verbrennungswärmen ergibt, und aus den spezifischen Wärmen dieser beiden Kohlenstoffarten. Die Umwandlungstemperatur, unterhalb deren Diamant die beständige Modifikation zu sein scheint, würde darnach etwa 372° sein. Daß die Umwandlung nun bei so tiefen Temperaturen nicht beobachtet worden ist, liegt vielleicht daran, daß bei dieser Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit zu klein ist, d. h., daß die molekulare Umlagerung zu langsam erfolgt. Es wäre aber wohl denkbar, daß diese Umwandlung in geologischen Zeiträumen eingetreten wäre. Da die bei höherer Temperatur beständige Form des Kohlenstoffs, der Graphit, das größere spezifische Volum ($\frac{1}{D} = \frac{1}{2,2}$ beim Diamant $= \frac{1}{3,5}$) hat, so muß die Umwandlungstemperatur nach dem Prinzip vom beweglichen Gleichgewicht bei steigendem Druck steigen. Ließe sich nun der Druck soweit steigern, daß die Umwandlungstemperatur bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Eisens hinaufgeschoben würde, so würde damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit größer, und die Umwandlung von Graphit in Diamant erfolgte dann schneller. Man berechnet unter gewissen, der Prüfung schwer zugänglichen Voraussetzungen, daß hierzu ein Druck von über 10 000 *Atm.* erforderlich wäre. Die theoretischen Erwägungen (s. a. WIGERT in Abeggs Handbuch d. anorg. Chem. III, 2 und A. KÖNIG, *Z. Elektrochem.* 12, 441 [1906]) befinden sich in Übereinstimmung mit MOISSANS Versuchen. Die Untersuchungen, auf die sich diese Berechnungen stützen, besonders die Wärmetönungen für die 3 Kohlenstoffabarten, die vor 25 Jahren von BERTHELOT und PLIEH ausgeführt worden sind, wurden in neuester Zeit von W. A. ROTH (*Z. Elektrochem.* 21, 1 [1915]) nachgeprüft. Darnach soll eine Möglichkeit, Graphit in Diamant umzuwandeln, nicht vorhanden sein; der Diamant könnte vielmehr bei nicht zu hoher Temperatur unter sehr hohen Drucken aus amorphem Kohlenstoff entstehen.

Wenn auch ein Fortschritt in der Gewinnung von Diamanten nicht zu verzeichnen ist, so hellen doch die wissenschaftlichen physikalisch-chemischen Unter-

suchungen immer weiter das Dunkel auf, in das die Beziehungen der 3 Kohlenstoffarten zueinander und damit auch das Diamantproblem gehüllt sind, und führen es so langsam seiner Verwirklichung entgegen. Ob die im Jahre 1914 von LUMMER mitgeteilte Schmelzung des Kohlenstoffs die Lösung des Diamantproblems fördern wird, muß die Zukunft lehren; theoretisch wäre es durchaus denkbar. Doch vorläufig mögen die Diamanten noch in dem beruhigenden Bewußtsein getragen werden, daß keine ebenbürtigen künstlichen Nachbildungen dem Besitzer die Freude an der Schönheit seines Schmuckes stören können.

Ganz anders allerdings steht es mit dem **Rubin**, der noch bis vor kurzem als der wertvollste Edelstein bezeichnet werden konnte, und mit einigen wenigen anderen Steinen von ganz ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Auch hier handelt es sich um einen verhältnismäßig einfach zusammengesetzten Stoff, nämlich um Aluminiumoxyd, Al_2O_3 ; dieses findet sich in der Natur als Korund in wasserhellen Krystallen — übrigens recht selten —, häufiger in trüben, gelblich, bläulich oder schwarz gefärbten Stücken. Korunde, die durch Chromoxyd rot gefärbt sind, werden Rubine, solche, die schön blau gefärbt sind, Saphire genannt.

Der Franzose GAUDIN (*C. r.* **4**, 990 [1828]; **44**, 716 [1857]; **69**, 1343 [1869]) hat wohl zuerst kleine Kugeln von geschmolzener Tonerde aus Alaun und Kaliumsulfat durch Erhitzen im Knallgasgebläse erhalten. Die Masse war in geschmolzenem Zustand klar und durchsichtig, nach dem Erkalten aber trübe. Durch Zusatz von etwas Kaliumdichromat erhielt er dann kleine Rubinkryställchen, die bis zu 0,2 g wogen, aber ebenfalls trüb waren. Seine späteren Versuche, klar durchsichtige Tonerde oder Rubine zu bekommen, gab er als aussichtslos auf. SAINTE-CLAIRE DEVILLE gelangte schon 1855 zu dem gleichen negativen Ergebnis. Als Nebenprodukt fallen seit längerer Zeit schon wohlausgebildete, aber trübe Korundkryställchen bei dem Thermitverfahren ab, hauptsächlich bei der Darstellung von Chrom aus Chromoxyd durch Aluminium. Dieser Korund findet beim Schleifen von Edelsteinen Verwendung (s. Bd. **I**, 335). Im Jahre 1882 erschienen auf dem Markt Rubine, die in der Schweiz angeblich nach dem Verfahren von DINER WYSE hergestellt waren und die nach C. FRIEDEL'S Untersuchungen (*Bl.* [2] **46**, 242 [1886]) durchaus die Eigenschaften der natürlichen Steine hatten. Das Verfahren wurde geheimgehalten, scheint aber nach BRAUNS darin bestanden zu haben, daß Splitter echter Rubine zusammengeschmolzen wurden. Sie werden auch Genfer Rubine genannt und sind wenig fest, so daß sie beim Schleifen leicht zerbröckeln. Im Jahre 1895 brachte der Franzose MICHAUD ein Verfahren heraus, bei dem auf einen im Platintiegel mit der Knallgasflamme geschmolzenen Rubintropfen von einem geschickten Arbeiter nach und nach kleine Rubinrestchen gebracht wurden, wobei der Tropfen größer wurde. Die Verschmelzung war hierbei recht vollkommen, denn der ganze Tropfen bildete nachher eine homogene Masse, die sich gut schleifen ließ. In Paris wurden diese sog. „rekonstituierten Rubine“ angeblich täglich in einer Menge von etwa 1000 Karat erzeugt, die in Deutschland, Amerika und Indien Absatz fanden. Aus Indien mag mancher davon als Naturstein wieder zu uns herübergekommen sein.

Inzwischen hatten E. FRÉMY und sein Schüler FEIL schon im Jahre 1877 ihre erste Arbeit über die Synthese des Rubins veröffentlicht. Sie brachten Mennige und Tonerde zu gleichen Teilen in Schamottetiegel und gaben Kaliumbichromat hinzu. Das Bleioxyd bildet in der Hitze mit der Tonerde Bleialuminat, das mit der Kieselsäure der Tiegelwand unter Abscheidung von Tonerde Bleisilicat liefert; dieses ist leicht schmelzbar, während die schwer schmelzbare Tonerde sich in Form von

Krystallen darin ausscheidet. Die Forscher arbeiteten in großen Tiegeln in Porzellan-öfen und erhielten bei einem Versuch oft mehr als 1000 Rubine, die im Mittel aber nur 50 mg wogen. Noch bessere Ergebnisse erzielte FRÉMY mit seinem sehr geschickten Assistenten VERNEUIL durch Schmelzen von Tonerde mit Barium-, Calcium- oder Aluminiumfluorid unter Zusatz von Kaliumbichromat. Da bei diesen

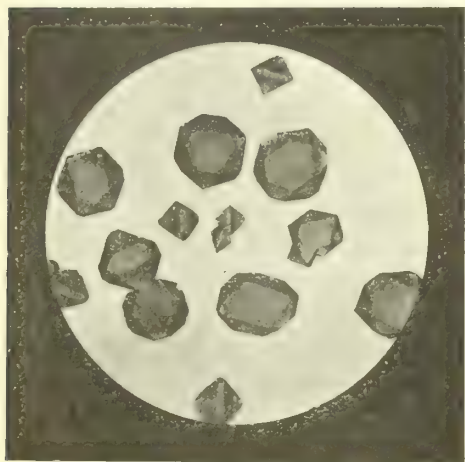


Abb. 98. Künstliche Rubine.
25fache Vergr.

Versuchen Rubin nur entsteht, wenn feuchte Luft zum Tiegelinhalt treten kann; so nahmen sie an, daß aus den Fluoriden bei etwa 1500° zuerst nur Fluorwasserstoff entstünde; dieser bilde mit der Tonerde Aluminiumfluorid, das sich durch Einwirkung des Wasserdampfes unter Bildung von Tonerdekrystallen langsam zersetze. Bei allen diesen Versuchen mußten die Ausgangsstoffe mit der größten Sorgfalt gereinigt werden. Die Krystalle, von denen die größten nicht über $\frac{1}{3}$ Karat (1 Karat = 205 mg) hinausgingen, bildeten meist sehr dünne und leicht zerbrechliche Blättchen, doch konnten auch einzelne geschliffen werden. Sie ritzen Quarz und Topas und hatten durchaus dieselbe Härte wie der natürliche Rubin; ja viele waren noch etwas härter. Die Krystallformen entsprachen ganz denen der natürlichen; manche waren durch das Vorherrschen eines Rhomböeders fast 3eckig, andere mehr tafelig 6eckig mit mehr oder weniger regelmäßigen Seiten (Abb. 98, 99a, 99b). Auch die Winkel entsprechender Flächen fanden sich in guter Übereinstimmung mit denen natürlicher Krystalle. Im Polarisations-

Versuchen Rubin nur entsteht, wenn feuchte Luft zum Tiegelinhalt treten kann; so nahmen sie an, daß aus den Fluoriden bei etwa 1500° zuerst nur Fluorwasserstoff entstünde; dieser bilde mit der Tonerde Aluminiumfluorid, das sich durch Einwirkung des Wasserdampfes unter Bildung von Tonerdekrystallen langsam zersetze. Bei allen diesen Versuchen mußten die Ausgangsstoffe mit der größten Sorgfalt gereinigt werden. Die Krystalle, von denen die größten nicht über $\frac{1}{3}$ Karat (1 Karat = 205 mg) hinausgingen, bildeten meist sehr dünne und leicht zerbrechliche Blättchen, doch konnten auch einzelne geschliffen werden. Sie ritzen Quarz und Topas und hatten durchaus dieselbe Härte wie der natürliche Rubin; ja viele waren noch etwas härter. Die Krystallformen entsprachen ganz denen der natürlichen; manche waren durch das Vorherrschen eines Rhomböeders fast 3eckig, andere mehr tafelig 6eckig mit mehr oder weniger regelmäßigen Seiten (Abb. 98, 99a, 99b). Auch die Winkel entsprechender Flächen fanden sich in guter Übereinstimmung mit denen natürlicher Krystalle. Im Polarisations-



Abb. 99a. Künstlicher Rubin.
22fache Vergr.



Abb. 99b. Künstlicher Rubin.
36fache Vergr.

mikroskop erwiesen sich die Krystalle als doppelbrechend wie die natürlichen Rubine. Bei einigen erkannte man unter dem Mikroskop kleine, von Gaseinschlüssen herführende, meist kugelfunde, bisweilen auch ovale Bläschen, die in dieser Form den natürlichen Rubinen stets fehlen. In einzelnen Fällen erhielt FRÉMY neben roten Rubinen auch blaue Kryställchen, die er für Saphire hielt und aus deren Auftreten er den Schluß zog, daß die Farbe der Saphire wie die der Rubine auf die Gegenwart eines Chromoxyds zurückzuführen sei; vielleicht auf eine andere Oxydationsstufe des Chroms als beim Rubin.

Durch seine Mitarbeit bei den Untersuchungen FRÉMY'S hatte der schon genannte VERNEUIL so reiche Erfahrungen über die Darstellung des Rubins und seine Eigenschaften gesammelt, daß er bei der französischen Akademie in den Jahren 1891 und 1892 2 versiegelte Briefe niederlegen konnte, die ein von ihm bearbeitetes, ganz neues Verfahren der Rubinsynthese schilderten und einen kleinen, nach diesem Verfahren gewonnenen Rubin als Belegstück enthielten. Während nach den verschiedenen früheren Verfahren kaum schleifwürdige Steine gewonnen werden konnten, lieferte die VERNEUIL'sche Methode jene recht ansehnlichen und vielfach geschliffenen Steine, die seit dem Jahre 1902 als „rubis scientifiques“ oder „synthetische Rubine“ in den Handel kommen.

VERNEUIL gibt eine genaue Beschreibung seines Verfahrens (*A. ch.* [3], 3, 20 [1904]), das das Ergebnis einer Reihe mühevoller Versuche darstellt, die er und sein Schüler PAQUIER ausgeführt haben, und das in seiner technischen Ausgestaltung ein Meisterstück menschlichen Erfindungsgeistes genannt werden kann. Heute werden in Frankreich und in Deutschland synthetische Rubine, Saphire und andere Korundabarten fabrikmäßig auf dem von VERNEUIL angegebenen Wege erzeugt. Die DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT stellt ihre synthetischen Steine nach einem von E. WILD und MIETHE noch weiter ausgebauten VERNEUIL'schen Verfahren her, über das Einzelheiten nicht bekannt sind. Die einzige ausführliche Beschreibung über die Technik der Darstellung verdanken wir VERNEUIL.

Die Hauptschwierigkeiten bei der künstlichen Darstellung von Rubin durch Schmelzen von Tonerde bestehen darin, gleichmäßig klare, gleichmäßig gefärbte und nicht von Rissen oder Gasblasen durchsetzte Schmelzflüsse zu erhalten. War die Flamme, die zum Erhitzen verwendet wurde, zu heiß, so schmolz die Masse zu schnell, fing lebhaft zu schäumen an und wurde beim Erstarren trüb; enthielt sie zuviel Sauerstoff, so verschwand die Farbe; geschah die Schmelzung in einem Tiegel, so bildeten sich beim Abkühlen zahlreiche störende Risse und die Steine waren brüchig. Richtete man die Flamme gegen eine größere Menge Tonerde, so wurden stets die inneren, von der Flamme abgekehrten Partien weniger heiß als die der Flamme unmittelbar ausgesetzten. Die letzteren wurden dann entweder zu heiß, wenn die ersteren noch nicht genügend erhitzt waren, oder sie wurden nicht heiß genug, um mit der Masse zu verschmelzen. Ein Teil des Schmelzflusses wurde dann stets rissig und trübe, während ein anderer durchsichtig blieb. Auch die Anwendung großer Tonerdemengen besserte nichts, denn die großen Massen z. B., die man beim GOLDSCHMIDT'schen Thermitverfahren oder durch Schmelzen von Tonerde im elektrischen Ofen erhält, sind von so zahlreichen Rissen durchsetzt, daß man aus einem Block von 100 kg nicht einmal ein zusammenhängendes Stückchen erhalten kann, das einen geschliffenen Rubin von 1 Karat abgäbe. Schon aus diesem Grund verbietet sich das Schmelzen im Tiegel; dazu kommt, daß die gewöhnlichen Tiegelmateriale bei dem hohen Schmelzpunkt der Tonerde (1800°) nicht haltbar genug sind. Platin würde schmelzen, Ton und Magnesia würden von der geschmolzenen Tonerde chemisch angegriffen und diese somit verunreinigt; Graphit schließlich liefert eine sehr kohlenstoffreiche, stark reduzierend wirkende Atmosphäre, die die Entstehung des roten Farbtons des Rubins hindert.

Nur kleine Rubintröpfchen, die in einem einzigen Punkt mit der Unterlage zusammenhängen, waren klar durchsichtig und nicht von Spaltrissen durchsetzt. Um größere, völlig klare Tropfen zu erhalten, mußte demnach die Schmelzung so gestaltet werden, daß die geschmolzene Tonerde nur auf eine möglichst kleine, fast punktförmige Berührungsfläche mit der Unterlage beschränkt wurde. Allen diesen

Schwierigkeiten wußte VERNEUIL, dem ich in der weiteren Beschreibung folge, in sehr geschickter Weise zu begegnen.

VERNEUILS Schmelzofen. Als Heizquelle dient ein Leuchtgas-Sauerstoffgemisch, das in einem vertikal nach unten gerichteten DANIELLSchen Hahn verbrannt wird. Die Flamme trifft auf das Ende eines rechtwinklig umgebogenen Bügels *S* (Abb. 100), der durch den Trieb *V* mit einem Gewindegang von 2 mm auf- und abbewegt werden kann, einmal, damit seine Spitze, die die geschmolzene Tonerde trägt, mit dem Wachstum des entstehenden Schmelztropfens weiter von der Flamme entfernt werden kann; dann aber auch, um in den verschiedenen Stadien des Schmelzprozesses den dabei notwendig werdenden Veränderungen der Flammengröße folgen zu können. Durch diese Anordnung des Ofens gelingt es nun, das feingepulverte Gemisch von Tonerde und Chromoxyd, welches durch den Sauerstoffstrom in die Flamme geführt wird, ganz allmählich in feinen Lagen auf eine zunächst sehr kleine Oberfläche von ganz wenig geschmolzenem Rubin zu bringen (semage nach VERNEUIL) und die nachfallenden Pulvermengen immer mit der gerade geschmolzenen Oberfläche zu verschmelzen. Die gepulverte Substanz kommt in ein zylindrisch-konisches Körbchen *P* aus dünnem Messing oder aus Rauschgold, das unten einen aus Drahtnetz geformten Zylinder von 2 cm Durchmesser und 4,5 cm Länge trägt. Seine Maschen müssen sehr eng sein, damit die hindurchfallenden Stäubchen des Tonerdechromoxydgemisches die Öffnung des Brenners nicht verstopfen (25 Drähte auf 1 cm). Da die Menge des durch das Sieb fallenden Staubes je nach dem Stand des Schmelzprozesses verschieden groß sein muß, so ist noch eine Einrichtung erforderlich, die den Staubfall zu regeln gestattet.

Das Körbchen hängt in einer Kammer *C*, die einen erweiterten Teil des Gebläses darstellt und durch einen Deckel abgeschlossen ist. Durch diesen Deckel führt 1. das Zuführungsrohr *O* für den Sauerstoff und 2. ein vertikales Rohrstück *G*, in das leicht beweglich ein Stab paßt, der das Körbchen trägt. Der Stab trägt an seinem oberen Ende auf einer horizontalen Achse eine exzentrisch befestigte Scheibe *E*, die unter

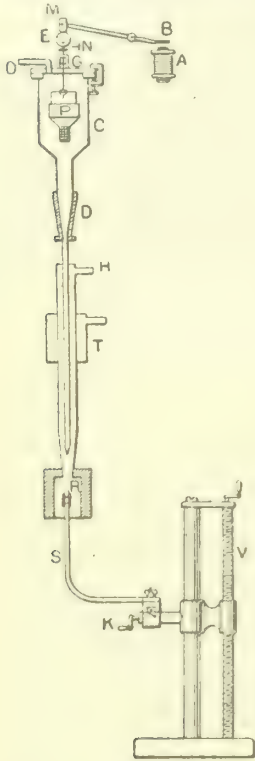


Abb. 100.

VERNEUILS Schmelzofen.

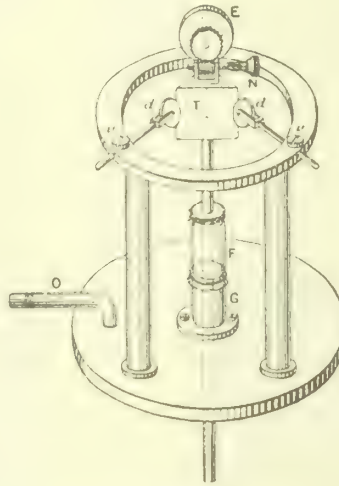


Abb. 101.

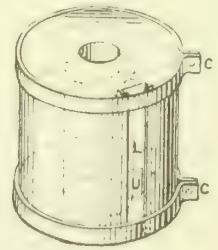


Abb. 102.

Vermittlung eines Zahnradgetriebes, das auf diese Achse übergreift, durch die Schraube *N* (Dicke 5 mm, Durchmesser 20 mm, Exzentrizität 5 mm) in Rotation versetzt werden kann. Durch einen leichten Schlag, den der Hammer *M* auf diese Scheibe ausführt, wird das in dem Drahtnetz befindliche Pulver durchgesiebt und fällt in die mit gut polierten Wänden versehene Rohre *D* und wird von dort durch den Sauerstoffstrom in den inneren Teil der Flamme mitgerissen. Nur etwa $\frac{1}{4}$ der Pulvermenge fällt auf die geschmolzene Tonerdeoberfläche der Unterlage *R*. Durch Drehen der exzentrischen Scheibe mittels der Schraube *N* kann die Schlaghöhe des Hammers innerhalb der durch die Exzentrizität gesetzten Grenzen verändert und damit verstärkt oder abgeschwächt werden.

Der Hammer *M* wird mit Hilfe eines Elektromagneten *A* betätigt. Er wiegt 100 g und ist an einem Hebelarm von 10 cm Länge angebracht, während der mit einem Anker *B* von weichem Eisen versehene andere Hebelarm nur 4 cm lang ist. Zur automatischen Betätigung des Hammers dient ein Unterbrecher, der aus einem Zylinder von Holz oder Hartgummi besteht und 4 Kontakte auf seiner Oberfläche trägt, die beim Umdrehen nacheinander eine Feder berühren, durch welche der durch den Elektromagneten gehende elektrische Strom (von 3 BUNSEN-Elementen) im Moment des Kontakts geschlossen und infolge der Federspannung sofort wieder unterbrochen wird. Der Zylinder wird mittels einer Wasserturbine oder eines Heißluftmotors gedreht und macht etwa eine Umdrehung in der Sekunde, so daß der Hammer in derselben Zeit 4 Schläge ausführt.

Der Deckel der Kammer *C* wird zum luftdichten Abschluß mittels Schraubklemme auf einen zwischen ihm und dem oberen Rand der Kammer eingelegten Gummiring aufgepreßt. Der Zwischen-

raum zwischen dem Haltestab des Körbchens *P* und seiner Führung *G* wird durch ein Stückchen Gummischlauch *F* luftdicht durch Ligaturen abgedichtet (s. Abb. 101), ohne die Bewegungsfreiheit des Stabes zu beeinträchtigen. Infolge der Elastizität des Gummis, welcher von geeigneter Stärke sein muß, schnellt der Schüttelapparat nach jedem Schlag des Hammers wieder auf die ursprüngliche Höhe zurück. Um dauernd die richtige und gleichmäßige Streuung des Tonerdepulvers zu erreichen, muß aber der Haltestab des Siebkörbchens seine vertikale Lage sehr genau innehalten, damit jeder Hammerschlag genau auf den durch die Stellung der Schraube *N* bestimmten Punkt trifft. Zu diesem Zweck erhält der Stab an seinem oberen Ende ein 3seitiges Prisma *T*, das durch 3 Friktionsrädchen seine Führung erhält; die Friktionsräder werden mittels der Schraube *v* leise angedrückt.

Der eigentliche Ofen besteht aus einem Tonzylinder von 7 cm äußerem, 2,5 cm innerem Durchmesser und 10,5 cm Höhe (Abb. 102). Die Ofenwand ist von einem 1,5 cm hohen, 0,8 cm breiten Fenster *L* durchbrochen (s. Abb. 102). In einem Falz der Ofenwand wird nun bequem verschiebbar ein 4 mm starker Eisenblechschieber eingelassen, der ein gleich großes, durch ein Glimmerblättchen verschlossenes Fenster *U* hat. Zieht man das Eisenblech hoch, so kommt das Glimmerfenster *U* vor das Ofenfenster *L*, und man kann die Vorgänge im Innern des Ofens beobachten, ohne daß Gas aus dem Fenster entweicht. Läßt man das Glimmerfensterchen wieder herunter, so wird es vor der allzugroßen Hitze geschützt und bleibt länger durchsichtig, als wenn es dauernd vor der Ofenöffnung angebracht wäre.

Auf den Bügel *S* (Abb. 100) wird ein Platinröhrchen von 30 mm Länge, 3–4 mm Durchmesser und 0,6 mm Wandstärke aufgeschoben, das einen kleinen, in das Röhrchen passenden und daraus herausragenden Zylinder aus Tonerde aufzunehmen bestimmt ist. Diese Tonerdezylinder werden aus Kalialaun hergestellt, indem man ihn bis zur Kirschrotglut erhitzt, wobei er in Tonerde und Kaliumsulfat übergeführt wird. Dieses Gemisch feuchtet man mit Wasser etwas an, drückt es in einen engen Messingzylinder und drückt es mittels eines passenden Stempels aus dieser Form heraus. Die Masse, die durch die Gegenwart des Kaliumsulfats so fest wird, daß man mit der Feile leicht eine glatte Oberfläche herstellen kann, zerstäubt selbst in der Weißglühhitze nicht und schwindet ganz gleichmäßig, ohne rissig zu werden. Der Bügel *S*, auf dem diese Tonerdemasse befestigt wird, kann mittels eines Supports, wie er auf Drehbänken zur Verwendung kommt, in 2 aufeinander senkrechten Richtungen bewegt werden, so daß der Schmelztropfen zu Beginn jeder Schmelzung sehr genau zentriert werden kann.

Das Ende des Brenners besteht aus Messing; die Mündung, die sehr genau in der Achse des Brenners liegen muß, darf nur dünne Wände haben. VERNEUIL benutzte eine Mündung, die einen Durchmesser von 2,2 mm hatte; doch muß sich diese nach den Größenverhältnissen des Ofens und dem Abstand des Schmelztropfens von der Mündung richten. Merkwürdigerweise erweist sich dieses Mundstück des Brenners als sehr widerstandsfähig, so daß mehrere 1000 Karat Rubin damit geschmolzen werden können; abgenutzt wird es nur durch die Reibung des fallenden Tonerdepulvers, wodurch es, jedoch erst nach einigen Monaten des Gebrauchs, seine Form verliert und durch ein neues ersetzt werden muß.

Um zu verhindern, daß die oberen Teile des Ofens zu sehr erhitzt werden, umgibt ein 8 cm langer, mit einem schwachen Wasserstrom gespeister Kühler den Brenner.

Für konstante Gaszufuhr während des ganzen Schmelzprozesses wird durch einen gewöhnlichen Gashahn gesorgt. Das sehr einfache Manometer zur Ablesung und Regelung des Druckes besteht aus einer Flasche mit seitlich unten angebrachtem Tubus, in dem eine um 10–15° gegen die Horizontale geneigte offene Glasröhre steckt. In die Flasche, durch deren obere Tuben das Gas ein- und austritt, kommt etwas gefärbtes Wasser, dessen Stand in dem seitlichen Rohr störende, durch Drehen des Gasahnes auszugleichende Druckänderungen mit hinreichender Genauigkeit angibt.

Der Sauerstoff muß möglichst stickstofffrei sein, jedenfalls darf er nicht unter 95% Sauerstoff enthalten. Nach Vorschaltung eines Druckreduzierventils und eines Präzisionshahnes kann er einer Bombe entnommen werden. VERNEUIL empfiehlt, ihn aus einem Gasometer zu entnehmen, weil sich dann der Druck besser regeln lasse. Auch hier muß ein recht empfindliches, mit einer Teilung versehenes Manometer eingeschaltet werden, das infolge seiner Einteilung die Wiederherstellung ganz bestimmter Drucke bequem zuläßt. Der Präzisionshahn muß so gelegen sein, daß der mit einer Schutz-

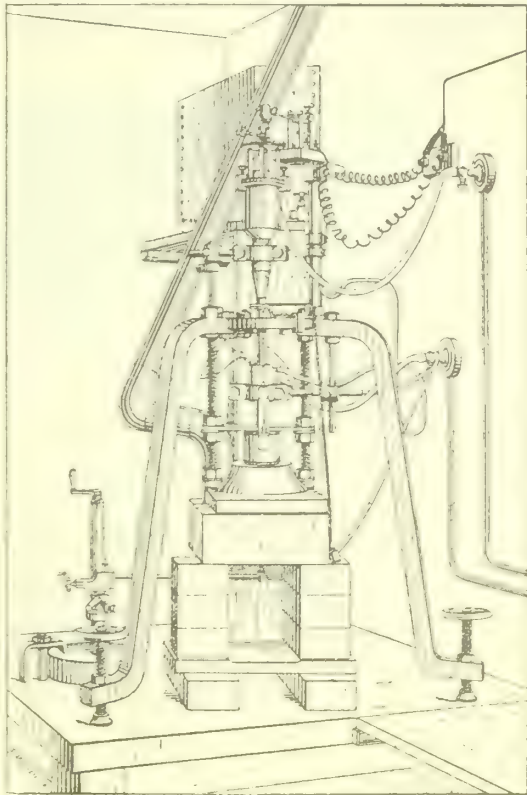


Abb. 103. Schmelzofen.

brille versehene Beobachter ihn handhaben und gleichzeitig beobachten kann; ebenso müssen die Haupthähne für Leuchtgas und für Sauerstoff nahe zusammenliegen, damit sie von dem Beobachter beide zu gleicher Zeit ausgedreht werden können. Der Sauerstoffverbrauch bei VERNEUILS Versuchen stellte sich auf etwa 100 l zur Herstellung von 1 Karat Rubin.

Die Entstehung eines Rubinschmelztropfens. Von größter Wichtigkeit ist es, daß die Flamme vertikal nach unten und gerade in der Achse des Ofens brennt, was mit Hilfe der Fußschrauben (Abb. 103) erreicht wird. Das kleine Tonerdestäbchen wird nun auf den Bügel *S* gesteckt (s. Abb. 100) und dieser wird mit Hilfe des Triebes *V* so weit gehoben, daß die Oberfläche des Stäbchens 5,8 cm vom Ende des Brenners entfernt ist, d. h. so weit, daß sie gerade in derselben Höhe liegt, wie der untere Rand des Ofenfensters *L*. Dann wird mittels der Schraube *M* die exzentrische Scheibe *E* so eingestellt, daß sie den Hammer und daß der Anker den Elektromagneten gerade berührt. Der Hammer ist dann gebremst und kann keinen Schlag ausführen. Darauf öffnet man den Gashahn ziemlich weit und läßt allmählich Sauerstoff Zutreten, bis die Oberfläche des Tonerdestäbchens blendend weißglühend erscheint, ohne jedoch zu schmelzen. Nun setzt man durch Einschalten des elektrischen Stromes und Drehen der exzentrischen Scheibe den Hammer in Tätigkeit und regelt das Fallen des Tonerdepulvers. Dieses fällt zum Teil auf die Oberfläche des Tonerdestäbchens und verbackt dort zu einem Kegel, der in 5–10 Minuten in den heißeren Teil der Flamme hineinwächst, wo er gerade an der Kegelspitze ober-



Abb. 104. Fabrikanlage zur Herstellung von Rubinen.
(M. ALEXANDRE, Sarcelles.) Aus GROSSMANN-NEUBURGER.

flächlich schmilzt. Nunmehr schmelzen die kleinen Stäbchen, die auf diesen Schmelztropfen fallen, damit zusammen und bilden eine fast fadenförmige Rubinmasse zwischen dem festen Tonerdestäbchen und der geschmolzenen Masse, was ja notwendig ist, um der Bildung der Risse vorzubeugen. Wenn dieses kleine Stäbchen sich über den darum herumliegenden Kragen von verbackenem Tonerdepulver erhoben hat und in noch heißere und breitere Teile der Flamme kommt, nimmt es an seiner Spitze Kugelform an. Dann muß man den kugelförmigen Schmelztropfen durch allmähliche Vermehrung der Sauerstoffzufuhr noch weiter vergrößern, bis er etwa 4–5 mm Durchmesser zu haben scheint. Ein nunmehr auftretendes Schäumen an der Oberfläche zeigt an, daß der Tropfen in eine zu sauerstoffreiche und zu heiße Zone gekommen ist. Durch eine Viertel- bis eine halbe Drehung des Triebes *V* führt man die Oberfläche des Tropfens unter gleichzeitiger geringer Vergrößerung der Flamme und Erhöhung des Sauerstoffdruckes ein wenig abwärts in einen an Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen reicheren Teil der Flamme. Dies wird alle 5–6 Minuten wiederholt, wobei dann der Schmelztropfen immer mehr wächst. Die richtige Einstellung der Flamme und des Schmelztropfens ist ganz Sache der Übung und Erfahrung, ebenso wie die Regelung der Streuung des Tonerde-Chromoxydpulvers, die während des Schmelzprozesses ganz allmählich verlangsamt wird. Ist der Schmelzprozeß beendet, so unterbricht man den elektrischen Strom zum Siebapparat, wartet einige Minuten und schließt dann ganz plötzlich beide Gashähne, um eine möglichst schnelle Verfestigung des Tropfens herbeizuführen. Dann läßt man 10 Minuten im Ofen erkalten und führt den Tropfen mittels des Triebes *V* aus dem Ofen, nimmt ihn aber erst nach dem völligen Erkalten ab. Bei langsamer Abkühlung entstehen auf der Oberfläche gewundene Risse, die den Tropfen unbrauchbar machen. Es gehört sehr viel Geschicklichkeit dazu, einen von Rissen freien und gleichmäßig gefärbten, klar durchsichtigen Rubinschmelztropfen zu gewinnen. Die Gesamtdauer des Schmelzvorganges beträgt nach VERNEUIL etwa 2½ Stunden, wobei ein birnenförmiger Tropfen von 2,5–3 g Gewicht und 5–6 mm Durchmesser erzeugt wird.

Das Tonerde-Chromoxydpulver, welches möglichst rein und gleichmäßig gemischt sein muß, wird am vorteilhaftesten durch Fällung von Ammoniumalaun und Chromalaun mittels Ammoniak erhalten. Um gute und reine Farbtöne zu bekommen, muß der Alaun oft 4–5mal jedesmal mit seinem doppelten Gewicht destillierten Wassers umkristallisiert werden. VERNEUIL löst 350 g Ammoniumalaun in 4 l destilliertem Wasser und fügt dazu 150 cm einer 65 g im l enthaltenden Lösung von Kaliumchromalaun. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und in 7 l destillierten Wassers gegossen. Darauf kommen 400 cm reines Ammoniak von 22°Bé hinzu. Nach 1–2 Stunden bringt man die Masse auf ein Leinentuch, läßt gut abtropfen, schlammst sie dann in 8 l destilliertem Wasser wieder auf, filtriert und wäscht noch einmal. Nach einigen Tagen, wenn kein Wasser mehr abtropft, wird die Masse im Trockenschrank getrocknet, auf Kirschrotglut erhitzt und nach dem Erkalten fein gepulvert. Die Tonerde enthält etwa 2,5% Chromoxyd.

Nach diesem Verfahren von VERNEUIL wird z. B. in der Fabrik von ALEXANDRE in Sarcelles Rubin dargestellt (Abb. 104); die französischen Fabriken sollen täglich 7000–10000 Karat erzeugen, die hauptsächlich in der Uhrenindustrie und in der Elektrotechnik als Material für Achsenlager Verwendung finden. Ein Rubinschmelztropfen (von 40–80 Karat) erfordert zu seiner Bildung je nach seiner Größe etwa 6–12 Stunden Zeit. Ein Arbeiter kann eine ganze Anzahl von Schmelzöfen gleichzeitig überwachen und bedienen. Die DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT hat nach ihrem Verfahren mit der Herstellung von Rubinen zunächst im kleinen in Idar begonnen und neuerdings in Gemeinschaft mit den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN BITTERFELD eine größere Anlage mit zunächst 200 Öfen geschaffen, deren Tagesproduktion etwa 4000 Karat betragen soll.

Außer dem Rubin, der in allen, auch beim natürlichen Stein vorkommenden Abarten von dunkelstem Taubenblutrot bis zum hellsten Rosa fabriziert wird, kommen seit kurzem *synthetische Saphire* in den Handel, die von den natürlichen auch nicht mehr mit Sicherheit unterschieden werden können. Die ersten sog. Saphire allerdings, die nach den Angaben von LOUIS PARIS hergestellt wurden und von Frankreich aus in den Handel kamen, waren mit Kobaltoxyd gefärbt. Da das Aluminiumoxyd die blaue Farbe des Kobalts nicht annimmt, so mußte noch Magnesiumoxyd hinzugesetzt werden, damit sich das Kobaltoxyd löste. Dabei aber entstand ein Mineral von der ungefähren Zusammensetzung des Spinells, der aus Aluminiumoxyd und Magnesiumoxyd besteht. Die ebenen Flächen, die an solchem Spinellschmelztropfen auftraten, waren nach den Messungen von R. BRAUNS Oktaederflächen. Der synthetische, als Saphir bezeichnete Stein war also kein wahrer Saphir; er besaß vor allem auch nicht die edle blaue Farbe des natürlichen Saphirs, sondern mehr die gewöhnlichere Farbe des Kobaltglases.

Die färbende Substanz für gute Saphire war noch nicht gefunden. FRÉMY, SAINT-CLAIRE DEVILLE und CARON hielten Chromverbindungen für das färbende Pigment des Saphirs. Bei synthetischen Steinen aber gelang die Färbung mit Chrom nicht, auch wenn man noch Kohlenstoff zum Reduzieren des Chromoxyds hinzusetzte. Da versuchte es VERNEUIL im Jahre 1910 mit einem Zusatz von Eisenoxyd und etwas Titansäure und er hatte Glück damit; denn die Färbung gelang ausgezeichnet. Daraufhin analysierte er einige natürliche Saphire auf Titansäure und fand sie wirklich neben Eisenoxyd in allen analysierten Saphiren, wie die nebenstehende Tabelle zeigt.

Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	TiO_2	Cr_2O_3	
98,5	1,0	0,5	–	–	–	KLAPROTH VAUQUELIN PFEIL
92,0	2,4	–	4,8	–	–	
99,3	0,9	–	–	–	–	
–	0,92	–	Spur	0,031	–	VERNEUIL "
–	0,72	–	–	0,04	–	
–	0,56	–	–	0,058	–	

Die älteren Analysen von Saphiren geben keine Titansäure an, weil man früher auf solche geringen Mengen dieses für selten gehaltenen Stoffes überhaupt keine Rücksicht nahm. Nunmehr wird, soweit es bekannt ist, der synthetische Saphir durch Zusatz von Eisenoxyd und Titansäure gefärbt, u. zw. kommen zur Verwendung 1,5% Eisenoxyd und 5% Titansäure. Das Verfahren ist dem bei der Rubin-gewinnung befolgten in allen wesentlichen Dingen ähnlich; die Öfen sehen etwas anders aus als die Rubinöfen; sie sind mit einem Blechmantel umgeben (Abb. 105). Der Erfolg dieses neuen Verfahrens geht daraus hervor, daß die synthetischen Saphire, besonders die der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT, in ihrer Schönheit den natürlichen nicht im geringsten nachstehen und daß sie von ihnen ebenso schwer zu unterscheiden sind, wie die synthetischen Rubine von den natürlichen.

Außer diesen Edelsteinen werden nun eigentlich alle anderen Korund-varietäten von der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT dargestellt, z. B. der hübsche, gelbrote Padparadschah, der gelbe Saphir in 2 Abarten, nämlich der citronengelbe und der topasfarbige; ferner

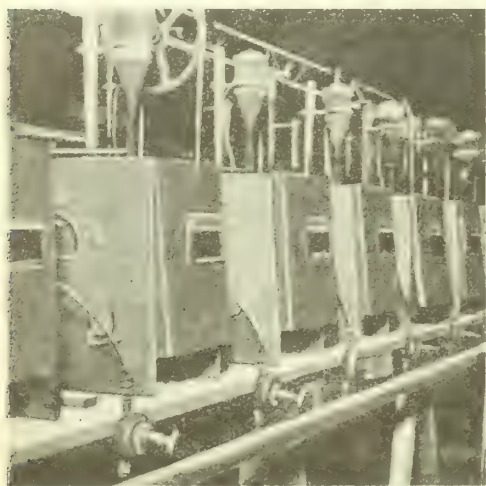


Abb. 105. Fabrikanlage von M. DISCLYN.
Boulogne-sur-Seine.
Aus GROSSMANN-NEUBURGER.

der weiße Leukosaphir, der sich durch ganz besondere Klarheit auszeichnet. Der als synthetischer orientalischer Alexandrit bezeichnete Stein ist bei Lampenlicht schwach violett mit einem Stich ins Graue, bei Tageslicht schwach smaragdgrün gefärbt. Der echte Alexandrit, ein besonders in Rußland sehr geschätzter Edelstein, zeigt abends eine rote, bei Tag deutlich grüne Farbe. Er besteht aber aus Aluminiumoxyd und Berylliumoxyd und kann als Berylliumaluminat aufgefaßt werden. Die Dichte des natürlichen Steines ist 3,6 bis 3,8, und seine Härte ist etwas geringer als die des Korunds. Der Alexandrit der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT aber ist, wie die Bestimmung seiner Dichte ($D = 3,96$) ergibt, ein Korund, der nach

BRAUNS wahrscheinlich durch Vanadinoxyd gefärbt ist.

Die Schmelztropfen zerfallen zumeist schon beim Abnehmen von der Unterlage des Ofens durch eine Spaltebene, die ungefähr der Längsachse des birnenförmigen Tropfens (Abb. 106) parallel ist, in 2 nahezu gleiche Hälften. Diese Ebene aber ist merkwürdigerweise keine Spaltfläche in gewöhnlichem Sinn; denn man kann parallel zu ihr keine anderen Spaltflächen erzeugen. Der ganze Tropfen ist kristallographisch als ein einziger Krystall aufzufassen. Die kleinen Stäubchen von Aluminiumoxyd müssen sich bei der Bildung offenbar sofort alle miteinander in der gleichen Richtung orientieren und zu einem einzigen Krystall verwachsen. Die Krystalle sind doppelbrechend und zeigen bei Schnitten senkrecht zur optischen Achse im konvergenten polarisierten Licht das Interferenzbild eines einachsigen Krystalls. Bisweilen ist an den Schmelztropfen eine Krystallfläche zu erkennen, die nach BRAUNS den Charakter der als Basis bezeichneten kristallographischen Fläche hat. An anderen treten auch mehrere solcher Flächen auf, die äußerlich schon den Krystallcharakter deutlich zum Ausdruck bringen (Abb. 107). An vielen Schmelztropfen und an geschliffenen Rubinen und Saphiren läßt sich auch leicht der den gefärbten

doppeltbrechenden Mineralien eigene Dichroismus erkennen. Für den Edelsteinschleifer ist es wesentlich, daß er die größte Fläche seines Steines möglichst der größten Ebene des Tropfens parallel legt, wenn diese Ebene die Basis ist; denn dann erscheint der Stein in der Aufsicht in der dunkleren, bläulich-roten, besonders geschätzten Rubinfarbe. Dies ist aber nur in seltenen Fällen möglich; denn



- Von links nach rechts.
- | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------|--|
| 1. Indischschah, hell. | 2. Blauer Saphir, Indienfarbe. | 3. Blauer Saphir, helle Ceylonfarbe. | 4. Indischschah, dunkel. | 5. Taubenblutrubin. | 6. Leukosaphir. | 7. Grüner Korund, alexandritartig. | 8. Gelber Saphir, Ceylonfarbe. | 9. Rosarubin. | 10. Blauer Saphir, dunkle Ceylonfarbe. |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------|--|

Abb. 106. Schmelztropfen von synthetischen Korundabarten der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT. Phot. DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT.

man ist fast immer genötigt, um Steine von geeigneter Größe zu bekommen, die Tafelfläche des Steines der obenerwähnten eigentümlichen Spaltungsfläche des Schmelztropfens parallel zu legen. Diese aber ist nach BRAUNS, MICHEL u. a. gegen die optische Achse des Krystalls häufig geneigt, wodurch dann der geschliffene Stein leicht gelblich-rot aussieht und verhältnismäßig stark dichroitisch erscheint. Die natürlichen Steine hingegen werden fast immer so geschliffen, daß die optische Achse auf der Fläche des geschliffenen Steines senkrecht steht, wodurch sie in der schönen Taubenblutfarbe erscheinen und den Dichroismus nicht hervortreten lassen.



Abb. 107. Rubinschmelztropfen von oben gesehen. Phot. DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT.

Unterscheidung natürlicher und synthetischer Korundvarietäten.

Während ein Glasfluß sofort leicht durch die Härte vom natürlichen Stein zu unterscheiden ist, versagt dieses Mittel hier gänzlich; denn die synthetischen Steine sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau dasselbe wie Korund oder Rubin und haben auch die gleiche Härte, nämlich 9. Ja gar nicht selten ist die Härte der künstlichen Steine noch etwas größer als die der natürlichen. Ich habe gelben Korund in einzelnen Fällen mit synthetischem Rubin ritzen können, wenn auch nur ganz schwach, nicht aber umgekehrt. Die Dichte der künstlichen Steine weicht so wenig

von der natürlichen ab, daß sie zur Unterscheidung auch nicht herangezogen werden kann. Für die natürlichen Steine wird angegeben D 3,9–4,1. VERNEUIL hat bei seinen Rubinen 4,01 bestimmt. BRAUNS hat bei künstlichen Rubinen 3,99, und ich habe bei 6 Rubinen der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT 3,936–3,990 gefunden; an natürlichen, nicht ganz reinen Saphiren habe ich 3,937 festgestellt. Die Dichte der künstlichen Steine fällt umso niedriger aus, je mehr gasförmige Einschlüsse sie enthalten, worauf ich noch zurückkomme.

Das Lichtbrechungsvermögen und damit auch der Glanz, ebenso die Doppelbrechung und das Dispersionsvermögen sind vollkommen gleich dem der natürlichen Steine. Diese Konstanten sind von verschiedenen Mineralogen bestimmt worden. Als Beispiel gebe ich die Brechungsexponenten, die BRAUNS für verschiedene Lichtarten (Lithium und Natrium) an natürlichen und synthetischen Steinen für den ordentlichen Strahl o und den außerordentlichen Strahl e bestimmt hat.

		Lithium	Natrium
Rubin, natürlich, hellrot	o	1,7643	1,7675
	e	1,7563	1,7594
Korund, synthetisch, farblos	o	1,7643	1,7681
	e	1,7563	1,7599
Rubin, synthetisch, dunkelrot	o	1,7680	1,7709
	e	1,7593	1,7629
Rubin, natürlich, dunkelrot	o	1,7685	1,7715
	e	1,7594	1,7632

Die Abweichung der Brechungsexponenten der natürlichen und der ähnlich gefärbten künstlichen Steine voneinander sind nicht größer als die von natürlichen Steinen verschiedener Fundorte. Sie betragen, wie man aus der Tabelle ersieht, nur wenige Einheiten in der vierten Dezimale. Infolgedessen sind denn auch der Glanz und das Feuer der Steine genau so stark wie bei den natürlichen.

Da alle die üblichen Unterscheidungsmethoden versagen, hat man sich nach anderen Unterscheidungsmitteln umgesehen. Die ersten synthetischen Steine, welche hergestellt wurden, enthielten fast alle kleine Gasbläschen als Einschlüsse, die man bisweilen schon mit Hilfe der Lupe, sicher aber durch das Mikroskop erkennen konnte. Diese Bläschen sind meist kugelförmig oder oval (Abb. 108); bisweilen erscheinen sie auch nach einer Seite spitz auslaufend. In natürlichen Korundabarten kommen zwar auch Einschlüsse vor, sie haben aber so gut wie nie Kugelform; in den Rubinen haben sie bisweilen Beckigen Querschnitt, meist aber sind sie unregelmäßig gestaltet und enthalten nie Gase, sondern nur Flüssigkeiten oder andere Mineralien. Besonders in den natürlichen Rubinen, aber auch in anderen Korundabarten finden sich dahingegen häufig sehr feine nadelförmige Einschlüsse (Abb. 109 und 110), feine Krystallnadelchen, die im künstlichen niemals angetroffen werden. Manchmal sind sie in großer Menge in dem Mineral eingeschlossen und sollen dann die Ursache für den feinen samtartigen Schimmer mancher Rubine, die sog. Seide, sein. Enthält also ein Stein die Gasbläschen, so wird er ganz sicher als Kunstprodukt erkannt. Enthält er die feinen Krystallnadelchen, dann kann es nur ein natürlicher Stein sein. Oft zeigen die künstlichen Steine (Rubine und Saphire) ebenso wie die natürlichen eigentümliche Streifen und Farbbänder. Diese sind

nun nach H. MICHEL bei den synthetischen Steinen stets etwas gebogen, während sie bei den natürlichen immer ganz gerade verlaufen. Durch die Vervollkommenung des Herstellungsverfahrens gelingt es aber schon jetzt, Rubine und Saphire zu erhalten, die in geschliffenem Zustand kein einziges Luftbläschen mehr erkennen lassen und in denen die Streifung so gut wie nicht mehr vorhanden ist; andererseits gibt es natürliche Steine, in denen die feinen Krystallnadelchen und die Streifung vollkommen fehlen. Die ELEKTROCHEMISCHEN WERKE G. M. B. H., Berlin, und OTTO DREIBRODT, Bitterfeld, haben sich ein Verfahren patentieren lassen (*D. R. P.* 284258), welches darin besteht, daß die Schmelztropfen während ihrer Bildung um ihre Achse rotieren. Dadurch wird die Streifenbildung fast ganz vermieden und die Zahl der eingeschlossenen Gasbläschen erheblich herabgesetzt. Die Tropfen nehmen bei dieser Drehung um ihre Achse mehr die Form eines Zylinders mit ebener Endfläche an, und ihre optische Achse liegt entweder in der Hauptachse des Zylinders oder senkrecht dazu, woraus für den Schleifer wesentliche Vorteile entspringen.

Die Tatsache, daß zahlreiche bedeutende Mineralogen sich bemüht haben, Methoden zur Unterscheidung der synthetischen und natürlichen Korundabarten herauszufinden, zeigt am deutlichsten, wie schwierig diese Unterscheidung heute bereits geworden ist, und daß es der Technik gelungen ist, ihre Aufgabe in geradezu glänzender Weise zu lösen. Man findet nun in der Literatur außer den genannten Unterscheidungsmerkmalen noch manches



Abb. 109.

andere erwähnt, das in dem einen oder andern Fall zur Identifizierung führen kann, was aber im einzelnen nicht aufgeführt werden soll. Hier mag nur noch auf die Versuche hingewiesen werden, das Verhalten der natürlichen und syntheti-

schen Korundabarten Kathoden-, RÖNTGEN-, Radium- und ultravioletten Strahlen gegenüber zur Erkennung heranzuziehen. Setzt man die Edelsteine einer dieser Strahlengattungen aus, so leuchten sie zumeist in ganz bestimmten Farben auf. Sie fluorescieren, und bei bestimmten Strahlenarten zeigen sie auch nach dem Aufhören der Bestrahlung noch ein deutliches Nachleuchten, sie phosphorescieren. In der Vakuumröhre den Kathodenstrahlen ausgesetzt, leuchten sowohl synthetische wie



Abb. 108. Gasbläschen in synthetischem Rubin. 350fache Vergr.

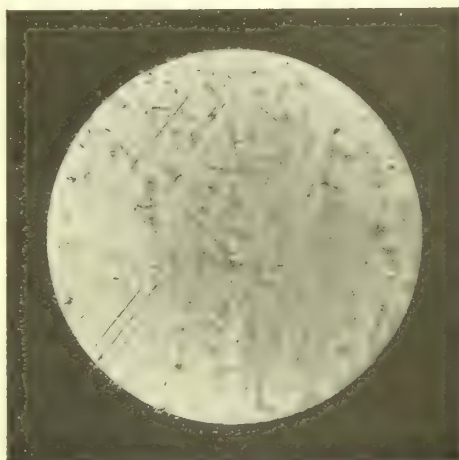


Abb. 110. Nadelförmige Einschlüsse in natürlichem Rubin. 350fache Vergr.

natürliche Rubine sehr schön hellrot auf. Nach dem Aufhören der Bestrahlung sollen nach C. DOLLER die synthetischen Steine länger phosphorescieren als die natürlichen. Doch scheinen hier die Unterschiede nicht zuverlässig genug, um eine Unterscheidung darauf begründen zu können. Die natürlichen Saphire aller Färbungen erscheinen hingegen in einem matt blaugrünen oder dunkelweinroten Licht, die synthetischen in einem lebhaft hellblauen oder rot-violetten Farbton. Dieser Unterschied soll bei den Saphiren nach G. RIEDEL so charakteristisch sein, daß die Methode nicht versage. In der RÖNIGEN-Röhre hingegen gelingt nach RIEDEL die Unterscheidung der natürlichen Rubine von den synthetischen sehr leicht. Birmarubine und synthetische Rubine fluorescieren lebhaft, während Siamrubine bedeutend weniger leuchten und leblos neben den anderen erscheinen. Nach dem Ausschalten des Stromes, der die RÖNTGEN-Röhre erregt, leuchten nur die synthetischen Steine nach, nicht aber die natürlichen. RIEDEL beschreibt eine von ihm konstruierte und zum Patent angemeldete Vakuumröhre, die ganze Schmuckstücke zum Zweck der Untersuchung aufzunehmen gestattet, so daß also auch gefaßte Steine geprüft werden können. — Da bei derartigen Untersuchungen kleine Stäubchen und feine Einschlüsse einen ganz erheblichen Einfluß auf den Ausfall der Leuchterscheinungen haben, so muß man erst noch weitere Bestätigungen dieser Angaben abwarten, ehe sie als ganz zuverlässige Unterscheidungsmittel anerkannt werden können. Dasselbe muß von den Versuchen gesagt werden, die Wirkungen des Radiums auf die Farben der natürlichen und synthetischen Edelsteine diesem Zweck dienstbar zu machen. Das ultraviolette Licht ist zur Unterscheidung künstlicher und natürlicher Korundvarietäten nicht geeignet.

Soviel ist sicher, daß es in vielen Fällen nach Ansicht aller unparteiischen Kenner kein Mittel mehr gibt, natürliche Rubine und Saphire von den synthetischen zu unterscheiden. Manche Juweliere behaupten zwar, daß sie die größeren natürlichen Steine durch ihren samtartigen Schimmer vom Kunstprodukt unterscheiden könnten. Der französische Geologe LACROIX hat vier der ersten Juweliere von Paris natürliche und künstliche Rubine vorgelegt; dabei soll einer von ihnen einen künstlichen Stein für echt erklärt haben. BRAUNS, ROTHE und der Referent haben mit natürlichen und künstlichen Steinen ähnliche Versuche bei Juwelieren und Sachverständigen ausgeführt mit dem Erfolg, daß diese die natürlichen und künstlichen Steine zwar in vielen Fällen, aber keineswegs mit Sicherheit zu unterscheiden vermochten.

Wirtschaftliches. Der Handel mit Rubinen und Saphiren blieb natürlich durch den Eintritt der synthetischen Edelsteine in den Wettbewerb von Erschütterungen nicht verschont. Das Publikum mußte fürchten, daß es ohne oder mit Wissen des Juweliers an Stelle der sehr teuren natürlichen Steine minderwertige synthetische kaufen könnte; die Folge davon war ein ganz erheblicher Rückgang im Absatz dieser Edelsteine. Die Unsicherheit wurde noch größer, als von Kennern der Edelsteinfundstätten behauptet wurde, ein großer Teil der dort roh geschliffenen Steine stamme gar nicht aus den Minen, sondern sei von Paris bezogen. Wenn man sieht, wie ungewöhnlich groß die Rubine in den Auslagen mancher Juweliere in den letzten 3–4 Jahren gegen früher geworden sind, so kann man sich selbst des Gefühls nicht erwehren, daß man beim Kauf trotz aller Vorsichtsmittel und trotz des guten Willens der Juweliere doch leicht einen synthetischen an Stelle eines natürlichen Rubins einhandeln könnte; denn so große natürliche Rubine sind überaus selten und teuer; ein guter Rubin von 1 Karat kostet schon ungefähr 700 M., ein erstklassiger von 2 Karat 8000–10000, und vor wenigen Jahren wurde ein 3karätiger für 27000 M.

verkauft. Die synthetischen Rubine hingegen kosten wie fast alle synthetischen Korunde nur 4–10 M. das Karat. Die Pfandhäuser nehmen denn auch schon lange keine Rubine und Saphire mehr an. Bei dieser Sachlage kann man es den Edelsteinhändlern und Juwelieren ja nicht verdenken, wenn sie sich und ihren Handel gegen diese neuen Eindringlinge zu schützen suchen. Das geschah einmal dadurch, daß sie fast sämtlich den Verkauf der synthetischen Steine ablehnten. Ferner versuchten sie, die Handelskammern zu veranlassen, daß für die synthetischen Steine die Bezeichnung „Kunstrubin“ und „Kunstsaphir“ eingeführt würde. Damit aber würde man, wie schon oben hervorgehoben wurde, das Publikum auch irre führen, indem man die Vorstellung erweckte, daß diese Edelsteine in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften von den natürlichen Steinen abwichen, und daß sie Surrogate wären etwa wie Kunstleder oder Kunstseide. Die Bezeichnung „synthetisch“, welche die DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT ihren Erzeugnissen beigelegt hat, schien auch der Berliner Handelskammer nicht ausreichend, um sie als Kunstprodukt zu kennzeichnen; so ist schließlich eine Einigung zustande gekommen, nach der die Handelsbezeichnung der synthetischen Edelsteine in Zukunft sein soll: „Künstliche Rubine“, „künstliche Saphire“, jedoch unter Zulassung der Bezeichnung synthetisch, welche in Klammern beigelegt werden darf. Meines Erachtens liegt darin eine gewisse Vergewaltigung der neuen Industrie. Denn die Bezeichnung „synthetischer Rubin“ war eine jeden Zweifel ausschließende, wie auch OSTERRIETH in einem ausführlichen Gutachten gezeigt hat. Das Publikum würde sich schnell daran gewöhnt haben, und in wissenschaftlicher Beziehung war sie durchaus einwandfrei.

Unter diesen nunmehr beigelegten Kämpfen hat natürlich der Absatz der synthetischen Steine in Deutschland sehr gelitten, so daß ihre wirtschaftliche Bedeutung noch sehr gering ist. Die jetzige Mode, verhältnismäßig große Schmucksteine an Ketten, Armbändern, Schnallen, Hutnadeln u. s. w. zu tragen, bietet vorzügliche Gelegenheit für die Verwendung der synthetischen Korundabarten, die in ihrer hübschen und reichen Farbenskala jedem Geschmack entgegenkommen und zu jedem Kleid passend ausgesucht werden können. Der Uhrenindustrie und der Industrie der elektrotechnischen Meßinstrumente stehen in den synthetischen Edelsteinen billige Hilfsmittel zur Verfügung, durch die eine Verbesserung auch der billigeren Instrumente herbeigeführt werden kann.

Literatur: F. ANGEL, Über synthetische Edelsteine in Jahresbericht der Handelsakademie in Graz 1913/14. — M. BAUER, Edelsteinkunde, 1909, 2. Aufl.; Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1908**, Nr. 6; *Ch. Ztg.* **1909**, Nr. 114. — R. BRAUNS, Aus der Natur, VI, 481, 535; Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1909**, 673; Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena, Gustav Fischer, Bd. 8; Fortschritte der Mineralogie, Krystallographie und Petrographie, **1**, 129 [1911]. — C. DOELTER, *Akad. W.* **1908**, I, 819, 1275, 1297, ebenda **1911**, I, 73; Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1911**, 753; Das Radium und die Farben. Dresden 1912. — L. DOERMER, *Z. angew. Ch.* **1912**. — E. FRÉMY, Synthèse du rubis. Paris 1891. — C. W. C. FUCHS, Die künstlich dargestellten Mineralien. Haarlem 1872. — GROSSMANN und NEUBURGER, Die synthetischen Edelsteine nach JACQUES BOYER, La synthèse des Pierres précieuses. Berlin 1910. — H. HAUCH, Prometheus **25**, 417 [1914]. — B. JEŽEK, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, **1911**, I, 344. — KLUGE, Handbuch der Edelsteinkunde. Leipzig 1860. — A. V. LOFHR, Tschermaks petrographisch-mineralogische Mitteilungen, XXI, 118. — H. MICHEL, Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1914**, 135. — H. MICHEL, Die künstlichen Edelsteine. Leipzig 1914. — A. MITTHE, Deutsche Goldschmiedezeitung **1908**, H. 1; Prometheus **23**, 450 [1912]. — MOROZEWICZ, Tschermaks petrographisch-mineralogische Mitteilungen, XVIII, 62 [1908]. — MOSES, *Sil.* **30**, 393 [1910]. — L. PARIS, *C. r.* **147**, 933 [1908]. — G. RIEDEL, Fachzeitung der Wiener Juweliere, Gold- und Silberschmiede **6**, H. 1 u. 5 [1914]. — F. ROTHE und E. WILD, Die Goldschmiedekunst **1913**, 379 ff. — A. VERNEUIL, *A. ch.* [3] **3**, 20 [1904]; *C. r.* **147**, 1059; **150**, 185; **151**, 131. *L. Doermer.*

Edinol s. Photographie unter Entwickler.

Egalisierungsfarbstoffe s. Färberei.

Eglatol (GOEDECKE & Co., Leipzig). Schmelzprodukt, nach Angabe des Darstellers aus 0,64 T. Antipyrin und Chloralhydrat in molekularen Mengen, 0,32 T.

Menthol und Urethan, ebenfalls in molekularen Mengen, und 0,05 T. Coffein. Ölige Flüssigkeit; im Handel in Gelatine kapseln zu 0,25 g. Als Schlafmittel in Gaben von 1–2 g empfohlen (1908). Vgl. dazu HARNACK, *D. mediz. W.* 1908, Nr. 36. *Zernik.*

Eigone (HELFFENBERG). Eiweißpräparate, die salzartig gebundenes Jod oder Brom enthalten; empfohlen als Ersatz der entsprechenden Jod- oder Bromalkalien zu innerlicher und äußerlicher Anwendung.

Im Handel sind: Jodeigon mit etwa 20 % J; wasserunlöslich;

Jodeigonnatrium und Peptojodeigon mit ca. 15 % J; wasserlöslich.

Bromeigon mit etwa 11 % Br; wasserunlöslich;

Peptobromeigon mit etwa 11 % Br; wasserunlöslich.

Zernik.

Eikonogen s. Photographie unter Entwickler.

Einbadchrom-Farbstoffe (*Kalle*) sind Wollfarbstoffe vom Charakter der Chromatfarbstoffe (*Cassella*) (Bd. III, 525), die unter Zusatz von Kaliumbichromat zu Beginn des Färbens gut egalisieren und ausgezeichnete Licht- sowie sehr gute Potting-, Carbonisier-, Schwefel- und Säurekochechtheit besitzen. Baumwollene Effektfäden lassen sie weiß. Im Handel sind folgende Marken:

Einbadchrombraun E, 1912; -grau 2 G, 1909 und 3 G, 1912.

Eindampfen s. Abdampfen (Bd. I, 1).

Eis s. Kälteerzeugung.

Eisen, *Fe*, Atomgewicht 55,84, ist ein bläulich-weißes Metall von ausgeprägtem Metallglanz, *Schmelzp.* 1528° (G. K. BURGESS und R. G. WALTEBERG, *Z. anorg. Ch.* 82, 361; R. RUER und K. FICK, *Fer.* 11, 39), *Kp* 2450° (H. C. GREENWOOD, *Proc. R. Soc.* 82, 396).

Chemisch reines Eisen wird durch Reduktion von reinem Eisenoxyd mit Wasserstoff oder durch Elektrolyse wässriger Eisensalzlösungen gewonnen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von reinem Eisen nach dem Verfahren der Wasserstoffreduktion dient am besten Eisenoxalat. Beim Erhitzen dieses Salzes an der Luft entsteht Eisenoxyd in Pulverform. Dieses wird durch Glühen im Wasserstoffstrom reduziert; solange die Reduktionstemperatur unterhalb 440° gehalten wird, erhält man feinpulveriges pyrophorisches Eisen, das sich an der Luft unter Feuererscheinungen wieder oxydiert. Bei höheren Reduktionstemperaturen, insbesondere in der Nähe von 700°, entstehen feine Eisenkryställchen, die nicht pyrophorisch sind. Um die Angriffsfläche möglichst zu verringern, sintert oder schmilzt man das Pulver im Vakuum unter Anwendung von Gefäßen aus Tonerde, Magnesia oder Magnesiumaluminat.

Die Herstellung des elektrolytischen Eisens¹ dürfte wohl zuerst von BOCK-BUSCHMANN 1846 ausgeführt worden sein, der auf einer Kupferunterlage eine 2 mm dicke Eisenschicht niederschlug (*Z. Elektrochem.* 18, 233). Die Abscheidung erfolgt, worüber im Kapitel Galvanotechnik unter „Verstählung“ ausführliche Angaben sich vorfinden, durch Elektrolyse von Eisenoxydulsulfat- oder Eisenchlorürlösungen in Gegenwart von Ammoniumsalzen oder von hygroskopischen Salzen, wie Calciumchlorid (*D. R. P.* 212994 und 228893), welche gestatten, beträchtlich oberhalb 100° zu elektrolysieren. Nach diesem Verfahren von FRANZ FISCHER können die LANGBEIN-PFANHAUSERSchen Werke Bleche bis 10 mm Dicke und nahtlose Röhren herstellen, die außer 0,08‰ Cu, 0,07‰ P und etwas Wasserstoff keine weiteren Verunreinigungen enthalten.

SHERARD COWPER-COLES elektrolysiert Ferrosulfatlösung mittels Eisenanoden. Für dieses Verfahren ist eine Gesellschaft LE FER in Grenoble gegründet, welche eiserne Röhren herstellen soll. Das abgeschiedene Eisen enthält nach dem Ausglühen im Mittel 0,04‰ C, 0,07‰ Si, 0,06‰ S und 0,08‰ P. Nach L. GUILLET (*Met. and Chem. Eng.* 12, 787) liefert bei 10 Amp/qdm 1 KW/Jahr 2 t Elektrolyteisen. Bei halb so großer Stromdichte ist die Ausbeute doppelt so groß, und die Gesamtkosten sollen zwischen 120 und 132 M. pro t betragen.

¹ Bearbeitet von K. ARNDT.

Das Elektrolyteisen besitzt infolge der Gegenwart von Wasserstoff eine gewisse Härte, die durch Ausglühen bei 700° verschwindet. Es läßt sich dann mit dem Messer wie Blei schneiden und besitzt die Härte 4,5.

Obwohl das reine Elektrolyteisen sehr günstige magnetische Eigenschaften besitzt, ist die 1911 in Aussicht gestellte Umwälzung im Elektromotorenbau bisher ausgeblieben, weil keine für Versuche genügende Menge Elektrolyteisen von ganz gleichmäßiger Beschaffenheit zu annehmbarem Preis geliefert werden konnte. Das Elektrolyteisen findet also zurzeit nur zum Verstählen von kupfernen Galvanos (s. Galvanotechnik) ganz untergeordnete Verwendung. Seine Eigenschaften, es rostet im ausgeglühten Zustand z. B. genau so leicht wie das gewöhnliche Eisen, stehen in keinem Verhältnis zu dem hohen Preis.

Das reine Eisen teilt mit einer Reihe von Elementen, z. B. dem Phosphor, Schwefel, Zinn, die Eigentümlichkeit, daß es im festen Zustand in verschiedenen Zustandsformen (allotropen Modifikationen) bestehen kann. Der Übergang von einer Form in die andere erfolgt bei bestimmten Temperaturen unter Wärmeerscheinungen, deren Vorhandensein durch Abkühlungs- und Erhitzungskurven nachgewiesen werden kann. In Abb. 111 ist eine Abkühlungskurve ($abcdefgh$) und eine Erhitzungskurve ($iklopq$) von reinem Eisen wiedergegeben. Erstere zeigt Haltepunkte bei 1529° , 1401° , 898° und 768° , letztere solche bei 768° , 908° , 1401° und 1529° . Die Temperatur 1529° entspricht der Schmelztemperatur, die übrigen stellen Umwandlungstemperaturen des Eisens dar. Man unterscheidet dementsprechend folgende Zustände des Eisens (nach OSMOND, Transformations, Paris 1887; RUER und KLESER, *Fer.* 11, 257; BURGESS und CROWE, *Bull. Bur. Stand.* 10, 315):

1. α -Eisen unterhalb 768° ;
2. β -Eisen von 768° bis 898° ;
3. γ -Eisen von 898° bis 1401° ;
4. δ -Eisen „ 1401° „ 1529° .

Die Temperaturen, bei denen das Eisen aus einem Zustand in den andern übergeht, tragen folgende Bezeichnungen:

Während der Abkühlung entspricht:
 Ar_4 der Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ bei 1401°
 Ar_3 „ „ $\gamma \rightarrow \beta$ „ 898°
 Ar_2 „ „ $\beta \rightarrow \alpha$ „ 768°

Während der Erhitzung entspricht:
 Ac_2 der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ bei 768°
 Ac_3 „ „ $\beta \rightarrow \gamma$ „ 907°
 Ac_4 „ „ $\gamma \rightarrow \delta$ „ 1401°

Die $\beta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung erfolgt während der Erhitzung bei höherer Temperatur als während der Abkühlung. Dieser Temperaturunterschied (Hysteresis) wächst mit der Geschwindigkeit der Temperaturveränderung.

Das α -Eisen ist magnetisierbar, die übrigen Zustandsformen des Eisens dagegen nicht. Dieser Umstand gestattet, den Punkt Ar_2 in einfacher Weise zu bestimmen, indem man diejenige Temperatur beobachtet, bei der eine Magnetnadel von einem abkühlenden Eisenkörper abgelenkt wird.

Gefüge. Wohlausgebildete Krystalle von reinem Eisen sind selten; ausnahmsweise finden sich in den Schwindungshohlräumen großer Gußstücke Krystallgerippe, die Oktaederformen entsprechen. Zur Untersuchung des Gefüges (s. unter Metallographie) eines Metallstücks wird ein ebener Schnitt hergestellt, sorgfältig poliert und leicht angeätzt, wodurch die Trennungslinien zwischen den einzelnen

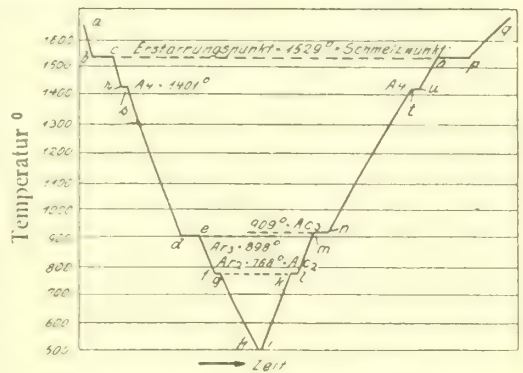


Abb. 111. Abkühlungskurve und Erhitzungskurve des reinen Eisens.

Gefügebestandteilen sichtbar gemacht werden. Ein auf diese Weise behandeltes Stück reinen Eisens zeigt meist den in Abb. 112 dargestellten Aufbau, ein Aggregat unregelmäßig geformter Körner, deren Begrenzungslinien vielfach fast geradlinig sind,

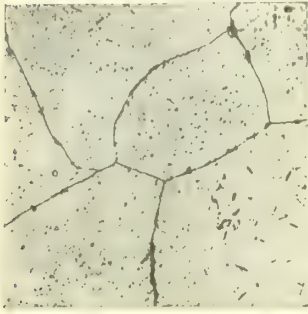


Abb. 112. Gefüge von reinem Eisen (Ferrit).

ohne jedoch in ihrer gegenseitigen Anordnung auf einen kristallinen Aufbau der Körner schließen zu lassen. Jedes einzelne Korn ist ein Kristallbruchstück, dessen Aufbau weder mit seinen eigenen Begrenzungslinien, noch mit den benachbarten Körnern in kristallographischem Zusammenhang steht. Der Nachweis des kristallinen Aufbaues der Einzelkörner gelingt am besten dadurch, daß man, etwa durch einen leichten Schlag oder durch Zusammenpressen im Schraubstock, eine geringe Formveränderung bewirkt. Es erscheinen dann auf den Kornflächen regelmäßige Streifungen, die mit Translations- und Zwillingsstreifungen deformierter Krystalle übereinstimmen. Die metallographische Bezeichnung des

reinen Eisens als Gefügebestandteil ist Ferrit (OSMOND, Allgemeine Methode, Deutsch bei Knapp, Halle).

Spez. Gew. 7,88 (LEVIN und DORNHECKER, *Fer.* 10, 214). — Elastizitätsmodul: 20 000–22 000 kg/qmm . — Spezifischer elektrischer Leitungswiderstand bei 0°: 0,0885 Ohm/qmm/m (DEWAR und FLEMING, *Phil. Mag.* [5] 36, 271).

Magnetische Eigenschaften: Koerzitivkraft 0,23, Maximalpermeabilität 14 000 (GUMLICH).

Thermische Eigenschaften: Die spezifische Wärme s steigt von 0,10545 bei 0° mit der Temperatur zunächst linear bis 725° nach der Gleichung

$$s = 56,84 \cdot 10^{-6} t + 0,1045 \dots \dots \dots (1)$$

Bei 725° erreicht sie den Wert 0,1467, steigt dann rasch auf 0,1571 bei 785° und bleibt dann praktisch unverändert bis 919°. Hier findet ein Sprung von 0,1574 auf 0,1647 statt, es folgt ein Sinken auf 0,1578 bei 1404°, ein abermaliger Sprung auf 0,1592°, langsames Ansteigen bis 0,1637 beim Schmelzpt. 1528°.

Die Umwandlungswärmen und Schmelzwärme des Eisens weisen folgende Werte auf:

$$A_2 = 6,56 \text{ cal/g; } A_3 = 6,67 \text{ cal/g; } A_4 = 1,94 \text{ cal/g; Schmelzwärme} = 49,35.$$

Im geschmolzenen Zustand ändert das Eisen seine spezifische Wärme wenig. In dem Bereich von 1528–1600° beträgt sie durchschnittlich 0,1950 cal/g (DURRER, Diss. Aachen 1915).

Linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 100°: 0,000011 (LE CHATELIER, *C. r.* 129, 331). — Wärmeleitfähigkeit bei 18°: 0,171 cal/cm Sek Grad (GRUNLISEN, *Ann. Phys.* [4] 3, 43). — Fließgrenze: 18 kg/qmm . — Zugfestigkeit: 28 kg/qmm . — Bruchdehnung: 35%. — Härte (nach BRINELL): 80.

Das gewerbliche Eisen ist kein chemisch reines Metall, sondern stellt Legierungen des Eisens mit anderen Elementen dar, die zum Teil absichtlich zugefügt, zum Teil während der Herstellung vom Eisen als unwillkommene Verunreinigung aufgenommen werden und die physikalischen Eigenschaften des Eisens tiefgreifend beeinflussen. Regelmäßige Begleiter des Eisens sind Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff. Namentlich das technisch hergestellte Roheisen ist reich an derartigen Nebenbestandteilen, denen es seinen spröden Charakter und leichte Gießbarkeit verdankt; erst durch einen nachträglichen Reinigungsprozeß werden diese bis zu einem gewissen Grad beseitigt, wodurch das schmiedbare Eisen gewonnen wird. Selbst die reinsten gewerblichen Eisensorten pflegen von diesen Körpern insgesamt mindestens 0,2% zu enthalten.

Gewöhnliches Eisen rostet schnell an feuchter Luft zu Eisenhydroxyd (s. Rost und Rostschutzmittel); beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit einer leicht abblätternen Schicht von Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 (Hammerschlag, Glühspan, Walzsinter). Im Sauerstoff verbrennt es mit hellem Licht. Bei Rotglut setzt sich Eisen mit Wasser zu Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff um. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich technisches Eisen zu den entsprechenden Oxydsalzen. Der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff enthält Kohlenwasserstoffe, die ihm

einen unangenehmen Geruch verleihen: $2 \text{Fe}_3\text{C} + 12 \text{HCl} = 6 \text{FeCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + 5 \text{H}_2$. Kalte verdünnte Salpetersäure löst Eisen zu Ferronitrat unter Bildung von Ammoniumnitrat, warme zu Ferrinitrat unter Entbindung von Stickoxyd. Taucht man hingegen das Metall in konz. Salpetersäure und spült es dann mit Wasser ab, so ist es „passiv“ geworden, d. h. durch Säuren nicht mehr angreifbar. Die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt. Im Chlorstrom geht Eisen beim Erwärmen in Eisenchlorür bzw. -chlorid über. Auch Brom und Jod sowie Schwefel verbinden sich direkt mit dem Metall. Aus Kupfervitriollösung scheidet es sofort Kupfer ab. Beim Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter oder bei der Behandlung von Eisenhydroxyd mit Chlor und Kalilauge entsteht Kaliumferrat, K_2FeO_4 , das in dunkelroten Prismen auskristallisiert und sich leicht zersetzt.

I. Einfluß der wichtigsten Legierungsbestandteile auf das Eisen¹.

1. Eisen und Kohlenstoff.

Zustandsdiagramm (Abb. 113, nach ROBERTS-AUSTEN, Proc. Inst. Mech. Eng. 1897, 31; ROOZEBOOM, Z. phys. Ch. 34, 437 u. a.). Erstarrungsvorgänge. Oberhalb der Linie ABC befinden sich die Legierungen im geschmolzenen Zustand. Die Temperaturen, bei denen die Erstarrung beginnt, werden durch den Linienzug $AbBC$, das Ende der Erstarrung durch die Linie $AefE$ und die eutektische Horizontale ED angegeben. Der eutektische Punkt B liegt bei 4,2% C und 1130° , der Punkt E bei 1,7% C und 1130° . Irgend eine Eisen-Kohlenstofflegierung mit weniger als 1,7% C erstarrt wie folgt: sobald die Temperatur der abkühlenden Schmelze die Linie AB erreicht, scheiden sich aus der Schmelze Mischkristalle aus, deren Kohlenstoffgehalt durch die dieser Temperatur entsprechende Abszisse der Linie AE gegeben wird.

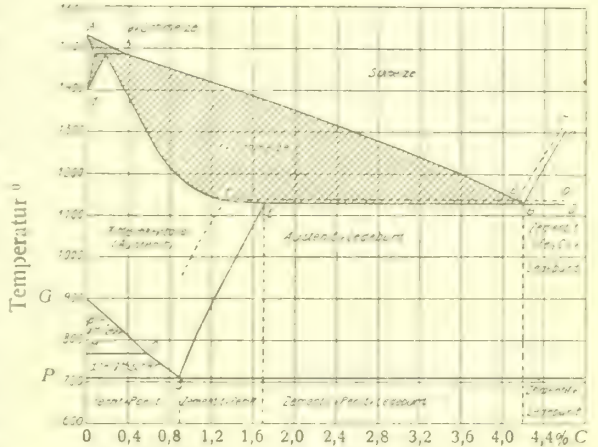


Abb. 113. Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff.

Der Kohlenstoffgehalt der aus einer Schmelze ausscheidenden Kristalle ist also immer geringer als derjenige der Schmelze. Meist beträgt er weniger als die Hälfte. Durch die Abscheidung dieser kohlenstoffärmeren Mischkristalle wird die flüssige Mutterlauge reicher an Kohlenstoff, und ihre Zusammensetzung verschiebt sich im Diagramm nach rechts. Mit sinkender Temperatur wächst die Menge der Kristalle, diejenige der Mutterlauge nimmt ab; die letzten Reste erstarren bei einer Temperatur, welche man findet, indem man den Schnittpunkt von AE mit der Ordinate des Kohlenstoffgehalts der betrachteten Legierung bestimmt. Die ursprünglich abgeschiedenen kohlenstoffärmeren Mischkristalle gleichen während der Abkühlung ihre Zusammensetzung mit den nachfolgenden kohlenstoffreicheren aus, und die Masse besteht nach beendeter Erstarrung aus einheitlichen Mischkristallen von der gleichen Zusammensetzung wie die ursprüngliche Schmelze. Diejenigen Eisen-Kohlenstofflegierungen, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 1,7% und 4,2% liegt, beginnen zunächst Mischkristalle von der

¹ Nach P. GOERENS. Einführung in die Metallographie. 2. Aufl., Halle 1915, Verlag von W. Knapp, woraus auch alle Abbildungen von Gefügebestandteilen entnommen sind.

Zusammensetzung fE abzuscheiden, während der bei 1130° noch flüssige Rest von Mutterlauge zu Eutektikum mit $4,2\%$ C erstarrt. Bei den Legierungen mit mehr als $4,2\%$ C scheiden sich aus der flüssigen Schmelze zunächst Eisencarbidkristalle Fe_3C ab; der Rest erstarrt zu Eutektikum B .

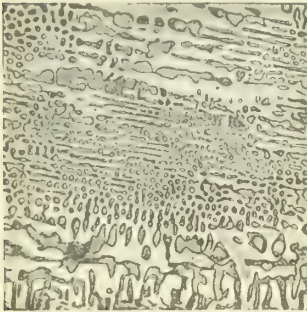


Abb. 114.

Eutektische Eisen-Kohlenstofflegierung mit $4,2\%$ C. Ledeburit, ein inniges Gemenge von Zementit (hell) und Austenit (dunkel).

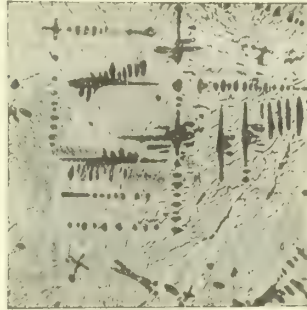


Abb. 115.

Untereutektische Eisen-Kohlenstofflegierung mit $3,9\%$ C. Dunkle, tannenbaumförmige Mischkristalle (Austenit) + Ledeburit.

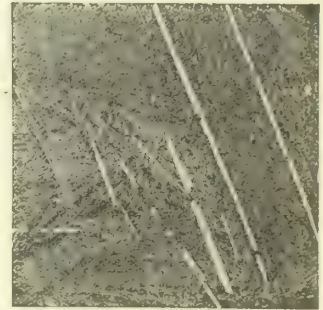


Abb. 116.

Übereutektische Eisen-Kohlenstofflegierung mit $4,7\%$ C. Helle Eisencarbidkristalle (Zementit = Fe_3C) + Ledeburit.

Die metallographischen Bezeichnungen für die aus dem Erstarrungsvorgang entstehenden Gefügebestandteile sind:

Austenit für die Mischkristalle von γ -Eisen und Eisencarbid,

Zementit für das Eisencarbid Fe_3C und

Ledeburit für das Eutektikum B ($4,2\%$ C), bestehend aus einem Gemenge von Austenit- und Zementitkriställchen. Erstarrungsstrukturen sind in den Abb. 114, 115 und 116 wiedergegeben.

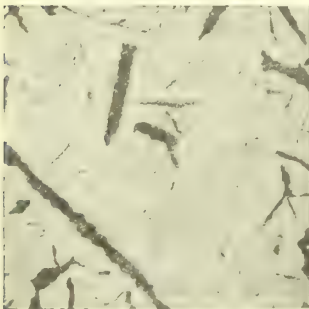


Abb. 117.

Übereutektische Eisen-Kohlenstofflegierung mit $7,5\%$ C. Garschaumgraphit + Graphiteutektikum.

Wird genügend langsame Abkühlung während des Erstarrungsvorgangs vorausgesetzt, so zerlegt sich das freie Eisencarbid nach der Gleichung: $Fe_3C = 3 Fe + C$. Der bei diesem Vorgang frei werdende Kohlenstoff kristallisiert zu hexagonalen Plättchen und heißt Graphit. Ist dieser das Produkt der Zersetzung des nach BC abgeschiedenen Zementits, so bezeichnet man ihn als Garschaumgraphit oder kurz Garschaum im Gegensatz zu dem nach ED abgeschiedenen eutektischen Graphit. Abb. 117 zeigt die beiden Graphitarten nebeneinander. Der Garschaum unterscheidet sich durch bedeutend gröbere Ausbildung von dem feineren eutektischen Graphit.

Das Auftreten von Ledeburit oder von Graphit-eutektikum beseitigt die Schmiedbarkeit, welche die ledeburit- und graphitfreien Eisen-Kohlenstofflegierungen in hohem Maße besitzen. Der Kohlenstoffgehalt von $1,7\%$ kann daher als Grenze zwischen dem schmiedbaren Eisen und dem Roheisen angenommen werden. Letzteres bezeichnet man als weiß oder grau, je nachdem Ledeburit oder Graphit vorhanden ist.

Umwandlungen. δ -Eisen und γ -Eisen vermögen Kohlenstoff in fester Lösung zu halten, β -Eisen und α -Eisen dagegen nicht. Die Umwandlung von δ -Mischkristallen in γ -Mischkristalle erfolgt oberhalb 1401° nach den Linien

edf (Abb. 113); durch diese Umwandlung bedingte Gefügeänderungen sind bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Von erheblicher Bedeutung ist dagegen die zwischen 900° und 700° erfolgende Umwandlung von γ -Mischkristallen. Infolge der Unlöslichkeit des Eisencarbid in β - und α -Eisen muß die feste Lösung in Eisencarbid und α -Eisen zerfallen, sobald das γ -Eisen sich umwandelt. Die dieser Forderung entsprechenden Vorgänge sind in dem Diagramm durch die Linien *GOS*, *SE* und *PSP* dargestellt.

Innerhalb des Zustandsfeldes *dfESOG* bestehen die Eisen-Kohlenstofflegierungen aus einer homogenen, festen Lösung von Eisencarbid in γ -Eisen. Bei reinem Eisen erfolgt die $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung bei 898° . Diese Umwandlungstemperatur wird durch Kohlenstoff erniedrigt. Die Linie *GO* entspricht demnach der $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung, die Linie *OS* der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung. Bei diesen Temperaturen beginnt aus der ursprünglich homogenen, festen γ -Lösung reines Eisen auszukristallisieren. Durch das Ausscheiden reinen Eisens aus der festen Lösung reichert sich die feste Mutterlauge an Kohlenstoff an, nähert sich in ihrer Zusammensetzung dem Punkt *S* (0,9% C, 710°) und wandelt sich schließlich hier um, indem es ein feines, sog. eutektoides Gemenge von Ferrit und Zementit, den Perlit, bildet. Ist in der festen Lösung mehr als 0,9% C enthalten, so beginnt die Umwandlung nach der Linie *ES*. Sobald während der Abkühlung diese Linie erreicht wird, scheidet sich aus der festen Lösung freies Eisencarbid, Zementit, aus. In dem Maß, wie durch die Zementitabscheidung der Kohlenstoffgehalt der festen Lösung abnimmt, nähert letztere sich ihrer Zusammensetzung nach dem Punkt *S*. Ist die Temperatur auf 710° gesunken, so wandelt sich der Rest in Perlit um. Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß die Lage der Umwandlungspunkte der Eisen-Kohlenstofflegierungen von deren Kohlenstoffgehalt abhängig ist. Ähnlich wie die $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung des reinen Eisens lassen auch die Umwandlungen der Eisen-Kohlenstofflegierungen eine gewisse Temperaturhysteresis beobachten. Die Perlitumwandlung, deren Haltepunkt häufig mit A_1 , auch wohl $A_{1,2,3}$ bezeichnet wird, hat folgende Lage:

$$\begin{array}{ll} Ar_1 \text{ oder } Ar_{1,2,3} \dots\dots\dots 710^{\circ} & \text{bei der Abkühlung;} \\ Ac_1 \text{ " } Ac_{1,2,3} \dots\dots\dots 740^{\circ} & \text{" " Erhitzung.} \end{array}$$

Unter gewissen Umständen kann in dem Temperaturbereich zwischen 710° und 1130° der freie Zementit eine Zerlegung erfahren. Der in diesem Fall abgeschiedene Kohlenstoff pflegt die Form unregelmäßiger Pünktchen und Knötchen anzunehmen und wird Temperkohle genannt. Die Gleichgewichtslinien für den Fall, daß der freie Zementit zerlegt worden ist, sind in Abb. 113 gestrichelt eingetragen.

Gefüge. Das Gefüge der Eisen-Kohlenstofflegierungen ergibt sich aus dem vorhergehenden wie folgt:

- C = 0–0,9% : Ferrit mit wachsenden Mengen Perlit.
- C = 0,9% : Perlit.
- C = 0,9–1,7% : Perlit + Zementit.
- C über 1,7% : Perlit + Zementit, letzterer zum Teil als Ledeburit.

Bezeichnende Gefügebilder sind in den Abb. 118, 119, 120 und 121 wiedergegeben.

Die bisherigen Ausführungen über die Umwandlungen und den Gefügaufbau der Eisen-Kohlenstofflegierungen gelten für den Fall, daß die Abkühlung der Legierungen genügend langsam vor sich geht, um das Zustandekommen der Umwandlungen zu ermöglichen. Durch hinreichend rasche Abkühlung von Temperaturen oberhalb der Umwandlungslinien *GOSE* lassen sich die Umwandlungen mehr oder weniger vollständig unterdrücken. Die feste Lösung bleibt teilweise unverändert bestehen,

teils beginnt die Umwandlung unter Bildung von Gefügebestandteilen, die als Zwischenstufen zwischen der unveränderten festen Lösung, dem Austenit einerseits und dem mechanischen Gemenge von Ferrit und Zementit andererseits, betrachtet werden können. Die verschiedenen Übergangsstufen sind:

(Austenit) → Martensit → Troostit → Osmondit → Sorbit → (Perlit)
 (unmagnetische feste Lösung von γ -Eisen und Eisencarbid) (Ferrit + Zementit)

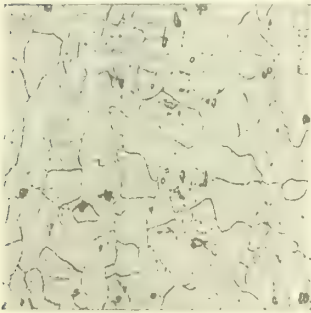


Abb. 118. Ferrit.

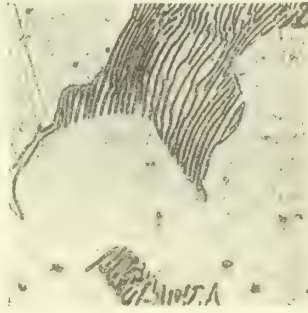


Abb. 119. Ferrit (hell) + Perlit (lamellares Aggregat).



Abb. 120. Perlit. Eutektoid mit 0,9 % C. Mechanisches Gemenge aus Zementit- und Ferritlamellen.

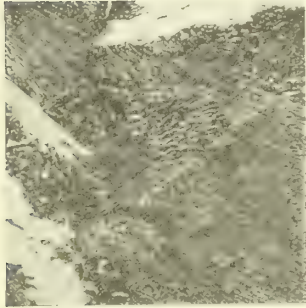


Abb. 121. Perlit + Zementit.

Reiner Austenit, also die vollständig unterkühlte, unveränderte, feste Lösung von Fe_3C in γ -Eisen, ist bei reinen Eisen-Kohlenstofflegierungen auch bei noch so rascher Abkühlung nicht zu erzielen. Bei sehr rascher Abkühlung entsteht meist Martensit (Abb. 122) oder bei über-eutektoiden Eisen-Kohlenstofflegierungen (0,9–1,7 % C) ein Gemisch von Martensit und Austenit (Abb. 123). Weniger rasche Abkühlung ergibt Troostit oder Sorbit. Austenit ist verhältnismäßig weich, nicht magnetisierbar und besitzt eine sehr niedrige Elastizitätsgrenze. Martensit

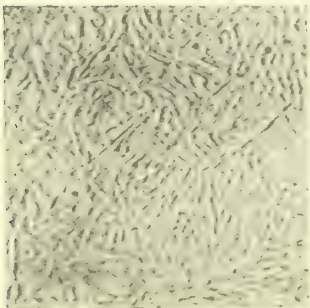


Abb. 122. Martensit.

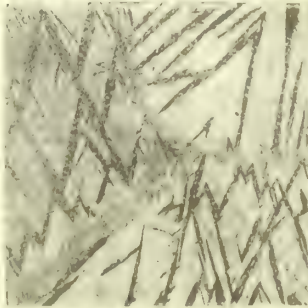


Abb. 123. Austenit (hell). Übergangsstruktur (dunkel), letztere häufig als Martensit bezeichnet.

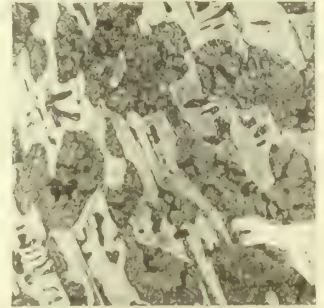


Abb. 124. Eisen-Kohlenstofflegierung mit 3,6 % C, abgeschreckt. Weiße Felder: Zementit; schwarze Knoten: Troostit; Grundmasse: Austenit-Martensitgemisch.

ist außerordentlich hart (glashart) und erscheint unter dem Mikroskop als eine Anhäufung von Nadeln, die sich in Dreieckform kreuzen. Troostit und Sorbit sind

weicher und werden von Ätzmitteln so rasch angegriffen, daß sie sofort dunkel gefärbt werden (Abb. 124). Genauere Untersuchungen über die Eigenschaften dieser Gefügebestandteile s. MAURER (*Met.* 6, 33), KURBATOFF (*Rev. Mét.* 2, 169), BENEDICKS (*Z. phys. Ch.* 52, 733), HEYN (*Mitt. Materialpr.* 24, 29).

Der durch Abschrecken gewonnene Martensit läßt sich durch Anlassen (Wiedererhitzen auf eine unterhalb 710° gelegene Temperatur) allmählich in Troostit bzw. Perlit umwandeln, wodurch er gleichzeitig seine Glashärte verliert. Der durch diese Wärmebehandlung entstehende Perlit erscheint dann nicht lamellar, sondern in körniger Form.

2. Eisen und Silicium.

Zustandsdiagramm (Abb. 125, nach GUERTLER und TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* 47, 163; GONTERMANN, *Z. anorg. Ch.* 59, 373). In dem Gebiet oberhalb *ABCDE* sind die Legierungen flüssig. Der Beginn der Erstarrung wird durch den Linienzug *ABCDE* angegeben, das Ende der Erstarrung durch die Linien *AFGM DI*. Der mittlere Ast der Linie beginnender Erstarrung zeigt ein Maximum bei *C* (1440°), entsprechend der Verbindung *FeSi* mit 33,8% *Si*.

Gefüge. Die Gefügebestandteile der Eisen-Siliciumlegierungen sind: Mischkristalle mit *Si*-Gehalt von 0–18%, *FeSi*-Kristalle und Siliciumkristalle. Je nach dem Siliciumgehalt nehmen diese Gefügebau der Legierung teil:

- Si* = 0–18% : Mischkristalle.
- Si* = 18–22,5% : Mischkristalle *F* + Eutektikum *B* (Mischkristalle *F* + *FeSi*).
- Si* = 22,5% : Eutektikum *B* (Mischkristalle *F* + *FeSi*).
- Si* = 22,5–33,8% : *FeSi*-Kristalle + Eutektikum *B*.

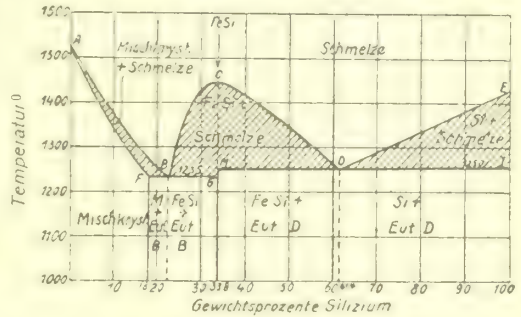


Abb. 125. Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Silicium.

Bestandteile in folgender Weise an dem

- Si* = 33,8% : *FeSi*-Kristalle.
- Si* = 33,8–61,4% : *FeSi*-Kristalle + Eutektikum *C*.
- Si* = 61,4% : Eutektikum *D* (*FeSi* + *Si*).
- Si* = 61,4–100% : *Si*-Kristalle + Eutektikum *D*.

Einfluß des Siliciums auf das System Eisen-Kohlenstoff. Fügt man einer mit Kohlenstoff gesättigten, flüssigen Eisen-Kohlenstofflegierung Silicium zu, so wird ein Teil des Kohlenstoffs ausgeschieden. Mit wachsendem Siliciumgehalt verringert sich die Sättigungsgrenze für Kohlenstoff. Während die eutektische, siliciumfreie Eisen-Kohlenstofflegierung (Ledeburit) 4,2% *C* enthält, sinkt dieser Betrag auf 2,8% bei 5% *Si* (WÜST und PETERSEN, *Met.* 3, 811). Auch die Sättigungsgrenze der γ -Mischkristalle für Kohlenstoff sinkt von 1,7% auf etwa 1% *C* bei 7% *Si* (SCHOLS, *Met.* 7, 644). Die Temperaturen der Ledeburitlinie und Perlitlinie steigen; die den Übergang von fester Lösung in Perlit anzeigende Wärmeentwicklung verringert sich jedoch mit steigendem Siliciumgehalt und ist bei 6% *Si* kaum mehr wahrzunehmen (GONTERMANN, SCHOLS).

Von besonderer Bedeutung für die Gießereitechnik ist der Einfluß des Siliciums auf die Zerlegung des Eisencarbids. Mit steigendem Siliciumgehalt erhöht sich die Neigung des Eisencarbids, sich unter Bildung von Garschaum, Graphit oder Temperkohle zu zerlegen. Durch geeignete Regelung des Siliciumgehalts ist es möglich, den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Graphitbildung auszugleichen.

3. Eisen und Phosphor.

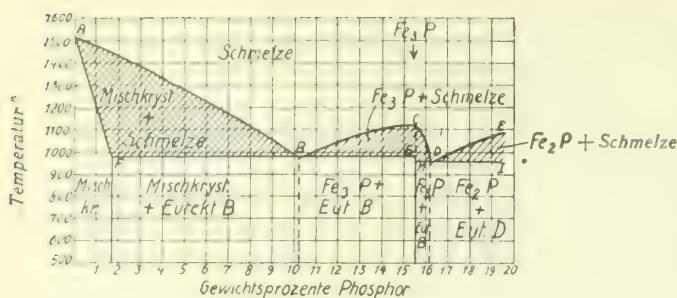


Abb. 126.

Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Phosphor.

Zustandsdiagramm (Abb. 126, nach STEAD, *Ir. a. St. J.* 58, 60; GERCKE, *Met.* 5, 604). Eisen und Phosphor gehen die Verbindungen Fe_3P und Fe_2P miteinander ein. Erstere bildet mit dem Eisen feste Lösungen bis zu 1,7% P. Die Linie der beginnenden Erstarrung $ABCDE$ zeigt ein Maximum bei C (15,58% P, 1120°) und 2 eutektische

Punkte B (10,2% P, 980°) und D (16,2% P, 960°). Die Linie der beendigten Erstarrung besteht aus der Soliduslinie AF und den beiden eutektischen Horizontalen FG und HI .

Gefüge:

$P = 0 - 1,7\%$: Mischkristalle.

$P = 1,7 - 10,2\%$: Mischkristalle F + Eutektikum B.

$P = 10,2 - 15,58\%$: Fe_3P + Eutektikum B.

$P = 15,58\%$: Fe_3P .

$P = 15,58 - 16,2\%$: Fe_3P + Eutektikum D.

$P = 16,2\%$: Eutektikum D.

$P = \text{über } 16,2\%$: Fe_2P + Eutektikum D.

Einfluß des Phosphors auf das System Eisen-Kohlenstoff. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs im flüssigen Eisen wird durch Phosphorzusatz vermindert, u. zw. von 4,2% auf 0,3% bei 15,5% P (WÜST, *Met.* 5, 73; FETTWEIS, *Met.* 3, 60). Infolge der geringen Löslichkeit des Eisenphosphids im Austenit und Zementit scheidet es sich gleichzeitig mit diesen in Form eines bei 950° erstarrenden, ternären Eutektikums ab, dessen Zusammensetzung folgende ist: $C = 1,96\%$, $P = 6,89\%$, $Fe = 91,15\%$ (STEAD, WÜST, GOERENS und DOBBELSTEIN, *Met.* 5, 561). Dieses ternäre Eutektikum besteht aus den Bestandteilen Fe_3P , Fe_3C und Mischkristallen; seine Erstarrung geht unter Volumvermehrung vor sich.

4. Eisen und Schwefel.

Zustandsdiagramm (Abb. 127, nach LOEBE und BECKER, *Z. anorg. Ch.* 77, 301). Eisen und Schwefel bilden miteinander eine Verbindung von der Formel FeS , die in flüssigem Eisen vollkommen löslich ist. Die Kurve der beginnenden Erstarrung besteht aus 2 Ästen AB und BC , die sich im eutektischen Punkt B (985°, 30,8% S) schneiden. Im festen Zustand besteht keine Löslichkeit zwischen Eisen und Schwefel; demnach reicht die eutektische Horizontale bis zur Ordinate. Im festen Zustand finden die Umwandlungen $\gamma Fe \rightarrow \beta Fe \rightarrow \alpha Fe$ sowie $\gamma FeS \rightarrow \beta FeS \rightarrow \alpha FeS$ statt, die in dem Diagramm durch die Linien FG , HI , KL , $MNRS$ ausgedrückt werden.

Gefüge:

$S = 0 - 30,8\%$: Fe + Eutektikum.

$S = 30,8\%$: Eutektikum.

$S = 30,8 - 36,3\%$: FeS + Eutektikum.

$S = 36,3\%$: FeS .

In Abb. 1263 ist ein Gefügebild wiedergegeben, entsprechend einer Legierung mit 0,75% S. Hiernach kommt das Schwefeleisen in Form rundlicher Knötchen sowie von Zellen und Adern vor. Es unterscheidet sich durch seine gelbliche Farbe von der metallischen Umgebung.

Einfluß des Schwefels auf das System Eisen-Kohlenstoff. Die Löslichkeit des Schwefeleisens in einer geschmolzenen Eisen-Kohlenstofflegierung ist nur eine beschränkte. Fügt man einer mit Kohlenstoff gesättigten, geschmolzenen Eisen-

legierung Schwefeleisen hinzu, so trennt sich die Schmelze in 2 flüssige Schichten, von denen die obere viel Schwefel und wenig Kohlenstoff, die untere viel Kohlen-

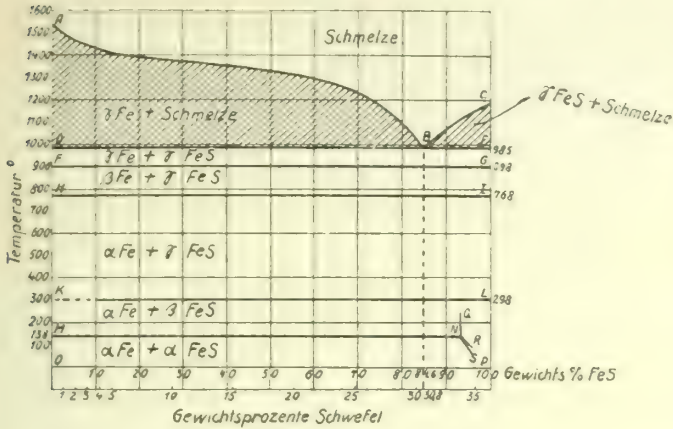


Abb. 127.

Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Schwefel.

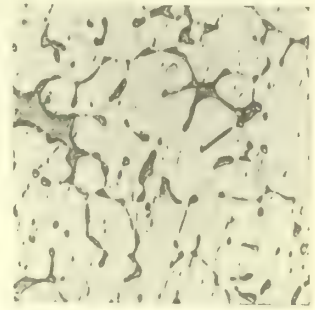


Abb. 128. Eisen - Schwefel-legierung mit 0,75% S. Die dunklen Adern entsprechen dem Eutektikum Fe — FeS mit 30,8% S (84,6% FeS).

stoff und wenig Schwefel enthält. PÜTZ und LIESCHING (*Met.* 7, 565) fanden folgende Zusammensetzung der beiden Schichten:

Obere Schicht	0,2% C, 28,8% S
Untere Schicht	3% C, 2% S

Das Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff wird durch den Schwefel nur wenig beeinflusst.

Die Zerlegung des Zementits wird durch die Gegenwart größerer Schwefelmengen behindert. Die Wirkung ist also derjenigen des Siliciums entgegengesetzt, was bei der Wahl der Zusammensetzung eines Roheisens bzw. dem Schwefelgehalt des zum Umschmelzen benutzten Brennstoffs in Betracht gezogen werden muß.

5. Eisen und Mangan.

Zustandsdiagramm (Abb. 129, LEVIN und TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* 47, 136; RÜMELIN und FICK, *Fer.* 12, 41). Die Linie der beginnenden Erstarrung ABC besitzt einen Knick bei B, der die Abscheidung von δ -Mischkristallen und γ -Mischkristallen voneinander trennt. Im festen Zustand erleiden die Eisen-Manganlegierungen noch nicht näher bekannte Umwandlungen, deren thermischer Ausdruck durch die Linien GHI und KL gegeben ist. Über das Gefüge der Eisen-Manganlegierungen liegen zurzeit noch keine eingehenden Untersuchungen vor.

Einfluß des Mangans auf das System Eisen - Kohlenstoff. Die Lösungsfähigkeit flüssigen Eisens für Kohlenstoff wird durch Mangan erhöht (WÜST, *Met.* 6, 3). Die Sättigungsgrenze des γ -Eisens für Kohlenstoff wird durch Manganzusatz nicht geändert (LÜTKE, *Met.* 7, 268). Auch die Konzentration und Temperatur des Ledeburitpunktes bleiben unver-

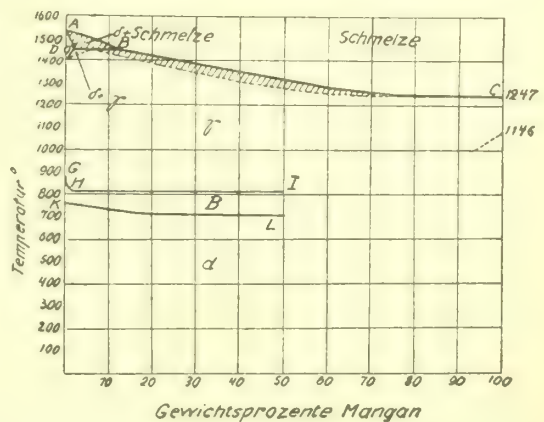


Abb. 129.

Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Mangan.

ändert. Das Mangan bildet feste Lösungen sowohl mit dem Austenit als auch dem Zementit. Letzterer wird durch größere Mengen Mangan (über 0,3 %) stabiler, so daß die Graphit- und Temperkohlebildung erschwert werden. Dagegen zeigten WÜST und MEISSNER (*Fer.* 11, 97), daß bei Roheisen mit Mangangehalten von 0,2–0,3 % die Graphitbildung leichter vor sich geht als bei manganfreiem. Die Temperatur der Perlitbildung wird erniedrigt, ebenso die Geschwindigkeit und Wärmetönung dieser Umwandlung, so daß bereits bei 5 % Mangan der Perlitpunkt auf den Abkühlungskurven nicht mehr zum Ausdruck kommt (vgl. auch Manganstähle, S. 350).

6. Eisen und Nickel.

Zustandsdiagramm (Abb. 130, OSMOND, DUMAS, Recherches, 1902, Verlag Dunod, Paris; RUER und SCHÜZ, *Met.* 7, 415). Die Linien der beginnenden und beendigten Erstarrung fallen praktisch zusammen, da alle Eisen-Nickellegierungen

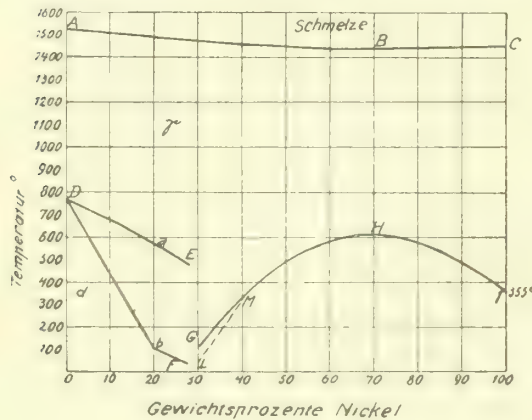


Abb. 130.

Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Nickel.

bei der Erstarrung einen Haltepunkt also kein nachweisbares Erstarrungsintervall aufweisen. Eisen und Nickel bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Die Umwandlungen der Eisen-Nickellegierungen im festen Zustand sind ziemlich genau bekannt, soweit sie sich auf magnetischem Weg nachweisen lassen; dagegen sind die durch thermische Effekte gekennzeichneten Umwandlungen nur in geringem Umfang untersucht; ebensowenig ist mit Sicherheit bekannt, ob den Umwandlungen Gefügeveränderungen entsprechen. Nach Untersuchungen von

BENEDICKS (*Soc. Roy. Sc. Upsala* [IV] 2, 1910) bilden sich 2 Krystallarten.

Bestimmt man die Temperatur, bei der während der Abkühlung der Magnetismus auftritt, so erhält man die Kurve *D b F L M H I*. Sie sinkt mit wachsendem Nickelgehalt, erreicht einen Mindestwert bei 25–28 % Nickel, steigt zu einem Höchstwert *H* an, um dann wieder langsam bis zur magnetischen Umwandlung des reinen Nickels bei 355° zu sinken. Bestimmt man die Temperaturen, bei denen während der Erhitzung der Magnetismus verschwindet, so erhält man die Kurve *D E G M H I*. Mit wachsendem Nickelgehalt entfernt sich demnach zunächst die Kurve des auftretenden Magnetismus bei der Abkühlung von derjenigen des verschwindenden Magnetismus bei der Erhitzung; bei Legierungen mit mehr als 30 % Nickelgehalt fallen beide Kurven wieder zusammen. Diejenigen Eisen-Nickellegierungen, die eine große Hysteresis der magnetischen Umwandlung besitzen, nennt man vielfach irreversible Legierungen.

Einfluß des Nickels auf das System Eisen-Kohlenstoff. Da auch das Nickel im flüssigen Zustand erhebliche Mengen Kohlenstoff zu lösen vermag, verändert seine Gegenwart die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen nicht. Die Zerlegung des Eisencarbid wird durch Nickelzusatz gefördert, u. zw. neigt bei nickelhaltigem Roheisen der Kohlenstoff dazu, sich in Form von kleinen Knötchen, ähnlich wie Temperkohle, abzuscheiden, während die lamellare Form des Graphits zurücktritt. Für die Eigenschaften der festen Lösung und die Perlitbildung ist das

Nickel von erheblicher Bedeutung, doch sind bisher die Untersuchungen hierüber nicht wesentlich über das technisch Wichtige hinaus fortgeschritten (vgl. Nickelstähle, S. 352).

7. Eisen und Vanadium.

Zustandsdiagramm (Abb. 131, nach VOGEL und TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* 58, 73). Die Linien der beginnenden und beendigten Erstarrung $A'B'C$ und $A'sB's'C$ weisen einen Mindestwert B (1440°) bei 30% V auf. Die Umwandlungen der Eisen-Vanadiumlegierungen sind nur unvollständig bekannt. Die Punkte A_3 und A_2 des Eisens werden durch Vanadiumzusatz etwas erniedrigt (PÜTZ, *Met.* 3, 635).

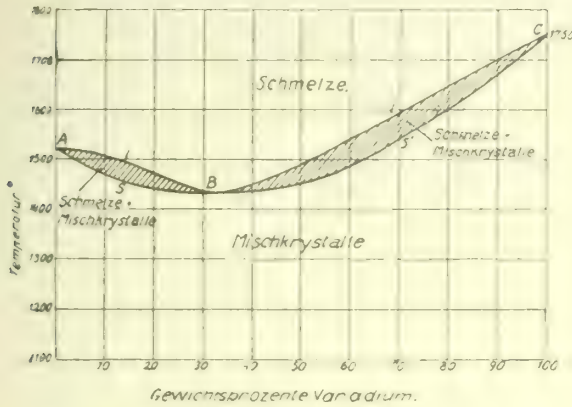


Abb. 131.
Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Vanadium.

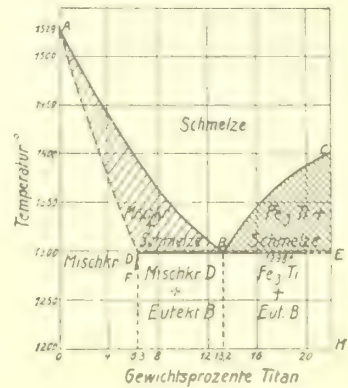


Abb. 132. Zustandsdiagramm
des Systems Eisen-Titan.

8. Eisen und Titan.

Zustandsdiagramm (Abb. 132, nach LAMORT, *Fer.* 11, 225). Eisen und Titan bilden eine Verbindung, die wahrscheinlich der Zusammensetzung Fe_3Ti entspricht. Sie ist im Eisen bis zu einem Titangehalt von 6,3% löslich.

Gefüge:

$Ti = 0-6,3\%$: Mischkristalle.

$Ti = 6,3-13,2\%$: Mischkristalle + Eutektikum B.

$Ti = 13,2\%$: Eutektikum B.

$Ti = \text{über } 13,2\%$: Fe_3Ti + Eutektikum B.

9. Eisen und Kupfer.

Zustandsdiagramm (Abb. 133, RUER und FICK, *Fer.* 11, 39). Geschmolzenes Eisen und Kupfer sind nicht in allen Verhältnissen mischbar. Schmilzt man beide Metalle zusammen, so bilden sich 2 Schichten, eine obere, eisenreichere mit etwa 25% und eine untere mit über 70% Kupfer. Die Zusammensetzung der Schichten ist von der Temperatur der geschmolzenen Massen abhängig, was durch die gestrichelten Linien C und D D' angedeutet ist. Die ziemlich verwickelten Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen

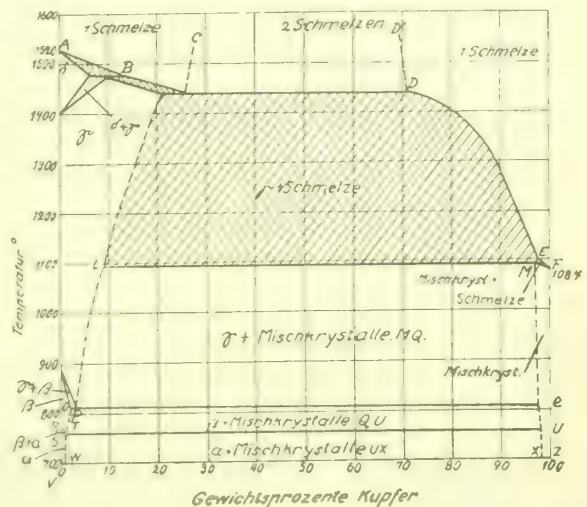


Abb. 133. Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kupfer.

durch Ausglühen von Eisen in Ammoniak zwischen 600° und 800° Stickstoffgehalte bis zu 11,1%, entsprechend dem Eisennitrid Fe_3N_2 , einzuführen. Stickstoffhaltiges Eisen zeigt einen nadelförmigen Gefügebestandteil.

13. Eisen und Wasserstoff.

Erhitzt man Eisen in einer Wasserstoffatmosphäre, so nimmt es mit steigender Temperatur wachsende Mengen dieses Gases auf. Oberhalb 900° steigt die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Wasserstoff rascher als bei tieferen Temperaturen, und es erfolgt eine sprunghafte Steigerung der Gasaufnahme, sobald das Metall in den flüssigen Zustand übergeht. Unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes vermögen 100 g Eisen etwa 2,5 mg Wasserstoff zu lösen, wenn der Druck des letzteren 1 *Atm.* beträgt (SIEVERTS, *Z. Elektrochem.* 1910, 707). In Gegenwart von naszierendem Wasserstoff, z. B. beim Beizen in verdünnten Säuren, vermag das Eisen größere Mengen von diesem aufzunehmen, wodurch es hart und spröde wird (Beizbrüchigkeit).

14. Eisen und Kohlenoxyd, Kohlensäure.

In Berührung mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure treten in dem Eisen verwinkelte Umsetzungen ein, die je nach den Temperatur-, Konzentrations- und Druckverhältnissen zu einer Kohlung oder Oxydation des Eisens führen. Ob hierbei auch eine Lösung der unveränderten Gase erfolgt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

II. Eigenschaften des technischen Eisens.

Für die technische Verwendbarkeit eines Metalls sind 2 Faktoren maßgebend: seine Fähigkeit, in die Gebrauchsform übergeführt zu werden, bedingt durch die technologischen Eigenschaften, und sein Verhalten unter den Beanspruchungen, die sein Verwendungszweck mit sich bringt, den Gebrauchseigenschaften.

Die zahlreichen Verfahren, einem Metall seine Gebrauchsform zu erteilen, lassen sich auf folgende 3 zurückführen:

- a) Formgebung durch Gießen, abhängig von der Gießbarkeit des Metalls;
- b) mechanische Formgebung: bei hoher Temperatur bedingt durch die Schmiedbarkeit, bei gewöhnlicher Temperatur bedingt durch die Hämmbarkeit;
- c) Formgebung durch Abtrennen und Zusammenfügen, bedingt durch die Schneidbarkeit und Schweißbarkeit.

Gießbarkeit. Die Formgebung durch Gießen besteht darin, daß das Metall zunächst geschmolzen und dann in eine Form gegossen wird, in der es erstarrt. Ein Metall wird sich umso leichter für dieses Verfahren der Formgebung eignen, je leichter es sich schmelzen läßt. Die Schmelzbarkeit ist umso größer, je niedriger der Schmelzpunkt des Metalls liegt und je geringer seine spezifische Wärme sowie seine Schmelzwärme sind. Ferner ist eine gewisse Düninflüssigkeit notwendig, damit das in die Form eingegossene Metall bis in die feinsten Hohlräume eindringt und so einen scharfen Abguß gibt. Die Verwendbarkeit eines Metalls zu Gußzwecken ist ferner in hohem Maße abhängig von den Volumveränderungen, die es bei der Erstarrung und Abkühlung erleidet. Bekanntlich dehnen sich die Metalle bei der Erhitzung aus und ziehen sich bei der Abkühlung zusammen. Das Maß dieser Volumveränderungen wird durch den Ausdehnungskoeffizienten gegeben. Bei dem Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand findet ferner noch eine weitere, sprunghafte Volumveränderung statt, die zur Folge hat, daß an denjenigen Stellen des Gußstücks, an denen das Metall zuletzt flüssig war, ein Hohlraum entsteht, der sog. Lunker. Die Gesamtheit der Längenänderungen eines

gegossenen Stabes, hervorgerufen durch die Volumveränderung bei der Erstarrung und der weiteren Abkühlung bis zur gewöhnlichen Temperatur, bezeichnet man als Schwindmaß. Je größer dieser Wert ist, umso leichter entstehen Lunker und Spannungen in dem Gußstück. Von besonderer Wichtigkeit für die Herstellung eines fehlerfreien Gußstücks ist endlich die Forderung, daß sich aus dem erstarrenden Metall keine erheblichen Gasmengen abscheiden dürfen. Ist dies der Fall, so werden Teile des noch nicht erstarrten Metalls aus der Gußform herausgetrieben, und das Gußstück ist von Hohlräumen durchsetzt, die seine Festigkeit verringern und meist seine Verwendbarkeit ausschließen.

Von den die Gießbarkeit bedingenden Faktoren lassen sich einzelne zahlenmäßig feststellen. So ermittelt man den Schmelzpunkt am besten durch Aufnahme einer Abkühlungskurve und nimmt als Schmelzpunkt den ersten Knick der Kurve an, da dieser den Beginn des Erstarrungsvorgangs anzeigt. Die spezifische Wärme und Schmelzwärme ermittelt man durch calorimetrische Versuche. Das Schwindmaß läßt sich durch genaues Abmessen der Form und des erkalteten Gußstücks (Stab) in einfacher Weise bestimmen. Der Verlauf des Schwindungsvorgangs in Abhängigkeit von der Temperatur kann mittels eines Schwindungsapparates (z. B. desjenigen von Wüstr, *Met.* 6, 769) zahlenmäßig festgestellt werden. Über den Grad der Dünflüssigkeit läßt sich in der Weise ein Anhalt gewinnen, daß man das geschmolzene Metall in eine spiralförmige Rinne gießt und beobachtet, auf welche Länge die Form ausgefüllt wird.

Die Schmiedbarkeit eines Metalls beruht auf seiner Fähigkeit, im festen Zustand bei hoher Temperatur eine beliebig weitgehende Formänderung durch die mechanische Einwirkung von Hämmern, Walzen, Pressen u. dgl. zu ertragen, ohne an irgend einer Stelle seinen Zusammenhang zu verlieren. Für das Eisen ist diese Eigenschaft von besonderer Bedeutung, da der weitaus größte Teil desselben durch Warmformgebung verarbeitet wird. Da die Schmiedbarkeit in einem bisher nicht erforschten Umfang von der Härte, Elastizitätsgrenze, Festigkeit, wahrscheinlich auch Wärmeleitfähigkeit und anderen Eigenschaften des Metalls abhängig ist, so kennt man kein Maß für diese ungemein wichtige Eigenschaft. Die Prüfung auf Schmiedbarkeit erfolgt daher meist durch eine empirische Schmiedeprobe, die darin besteht, daß ein in entsprechende Form gegossenes Probestück zu einem flachen Kuchen ausgeschmiedet wird. Hierbei ist die Forderung zu stellen, daß die Ränder nicht aufreißen dürfen. Es ist klar, daß derartige Prüfungsverfahren in hohem Maße von der Geschicklichkeit des Ausführenden abhängig sind. Sie besitzen denn auch nur insofern Interesse, als sie lediglich als Vergleichsversuche bewertet werden. Besitzt das Eisen die Eigenschaft der Schmiedbarkeit nicht in hinreichendem Maße, so nennt man es rotbrüchig. Rotbruch entsteht durch ungeeignete chemische Zusammensetzung, insbesondere durch Gegenwart von Sauerstoff, Schwefel, Zinn u. a. Man unterschied früher vom eigentlichen Rotbruch den Faulbruch als eine Folge übermäßiger Schlackeneinschlüsse im Eisen.

Die Hämmerbarkeit eines Metalls besteht darin, daß es bei gewöhnlicher Temperatur durch mechanische Einwirkungen, wie Hämmern, Ziehen, Walzen, eine gewisse Formänderung erträgt. Der Unterschied gegenüber der Schmiedbarkeit liegt in folgendem: Beim Schmieden kann die Formveränderung beliebig weit fortgesetzt werden, solange die Temperatur des Arbeitsstücks nicht unter die hierfür erforderliche Höhe sinkt. Bei der Kaltformgebung dagegen ist der Betrag der Formänderung, die das Metall in einem Arbeitsvorgang ertragen kann, begrenzt. Ist eine gewisse Formveränderung eingetreten, so geht die Hämmerbarkeit verloren, das Metall wird

hart und brüchig (sog. Kalthärtung), und es muß durch Ausglühen seine ursprüngliche Hämmerbarkeit erst wieder hervorgerufen werden, bevor eine Fortsetzung der Formgebung erfolgen kann. Die Prüfung auf Hämmerbarkeit erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur durch ähnliche Proben wie diejenige auf Schmiedbarkeit. Bei Blechen, die zu Stanzzwecken bestimmt sind, wird die Polterprobe benutzt, die darin besteht, daß in ein Blechstück eine Ausbeulung von halbkugliger Form gehämmert wird, wobei keine Risse entstehen dürfen. Ungenügende Hämmerbarkeit weist auf Kaltbruch des Eisens hin, der häufig eine Folge zu hohen Phosphorgehalts ist.

Als Schneidbarkeit bezeichnet man die Fähigkeit eines Metalls, sich durch geeignete Schneidwerkzeuge in regelmäßiger Weise zertrennen zu lassen. Fehlt dem Metall die Schneidbarkeit, so entsteht durch die Einwirkung des Werkzeugs keine gleichmäßige Fläche, sondern es werden in unregelmäßiger Weise Stücke abgestoßen oder herausgerissen. Sehr harte Metalle sind meist nicht schneidbar, doch bietet auch möglichst geringe Härte keineswegs eine Gewähr für gute Schneidbarkeit, da sehr weiche Metalle, wie Blei, sehr reines Eisen, leicht „schmieren“, d. h. sich auf der Schneide des Werkzeugs festsetzen und so die Entstehung eines glatten Schnittes hindern.

Schweißbarkeit. Ein Metall wird schweißbar genannt, wenn man 2 Stücke durch Aufeinanderpressen zu einem Ganzen vereinigen kann. Dieser Vorgang tritt nur bei hohen Temperaturen ein, und die Schwierigkeit des Schweißens besteht darin, die Erhitzung in der Weise vorzunehmen, daß die zu vereinigenden Flächen vor der Entstehung eines hinderlichen Oxydüberzugs bewahrt bleiben. Bei gewissen Verfahren, z. B. dem GOLDSCHMIDTSchen Thermitschweißverfahren, wird diese Forderung (s. Aluminothermie, Bd. I) fast vollkommen erfüllt. Die Erhitzung der zu verschweißenden Teile erfolgt durch einen Umguß von flüssiger Schlacke und Thermiten unter Luftabschluß, so daß es genügt, die einander berührenden Flächen aufeinanderzupressen, sobald sie die Schweißtemperatur erreicht haben. Bei den gewöhnlichen Schweißverfahren überziehen sich jedoch während des Anheizens die Flächen mit Oxyd, welches eine spätere metallische Berührung verhindern würde. Um letztere zu ermöglichen, bestreut man vor der Schweißung die zu vereinigenden Flächen mit sog. Schweißpulver (z. B. Borax u. dgl.), der die entstehenden Oxyde unter Bildung einer leicht flüssigen Schlacke löst. Bei der nun folgenden Vereinigung fließt letztere unter dem Druck aus und bietet den darunter liegenden metallischen Flächen Gelegenheit zur Verschweißung. Rotbrüchiges Eisen ist im allgemeinen auch schlecht schweißbar, und diejenigen Umstände, die eine Beeinträchtigung der Schmiedbarkeit herbeiführen, pflegen auch die Schweißbarkeit ungünstig zu beeinflussen.

Unter den Gebrauchseigenschaften sind die wichtigsten die mechanischen Eigenschaften: der Widerstand gegen langsame (statische), stoßweise (dynamische) und wiederholte Einwirkung von Zug-, Druck-, Biege-, Torsionskräften und die Härte. Für besondere Zwecke kommen auch die übrigen physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, Elastizität in Betracht, ferner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen, Rosten, Angriff durch Säuren u. a. m.

Die statische Zugfestigkeit soll im allgemeinen an Rundstäben bestimmt werden, deren Meßlänge gleich dem 10fachen Durchmesser ist. Nur in besonderen Fällen sollen andere Querschnittsformen zur Anwendung gelangen, und auch dann ist die Meßlänge gleich $11,3\sqrt{\text{Querschnitt}}$ zu wählen. Außer der in der Praxis meist auf *kg/mm* berechneten Zugfestigkeit werden beim statischen Zugversuch noch

beobachtet die Fließgrenze, Bruchdehnung und Querkusammenziehung (Kontraktion). Als Fließgrenze gilt diejenige Spannung, bei der plötzlich eine sehr erhebliche bleibende Verlängerung des Probestabs eintritt. Die Bruchdehnung, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen Meßlänge, wird ermittelt durch möglichst genaues Zusammenpassen der Bruchflächen und Messen der Stablänge. Zur Bestimmung der Querkusammenziehung wird die Fläche an der Bruchstelle bestimmt; die Verminderung des Querschnitts, ausgedrückt in Prozenten des ursprünglichen Querschnitts, entspricht der Querkusammenziehung.

Die Biegezugfestigkeit, die besonders bei der Prüfung von Gußeisen angewendet wird, erfolgt an Probestäben, bei denen der Hebelarm der wirkenden Kraft gleich dem 10fachen Stabdurchmesser ist. Ruht also der Probestab auf 2 Stützen und greift die Kraft in der Mitte zwischen beiden an, so ist die Meßlänge des Stabes gleich dem 20fachen Durchmesser zu wählen. Neuerdings wendet man, insbesondere zur Prüfung von Konstruktionsstählen, die Kerbschlagbiegeprobe recht häufig an. Dieses hauptsächlich von CHARPY und EHRENSBERGER (*St. u. E.* 1907, 797) ausgearbeitete Prüfungsverfahren hat deshalb eine erhebliche Bedeutung erlangt, weil es gestattet, etwa vorhandene Sprödigkeit auch bei solchen Metallen nachzuweisen, die auf Grund statischer Festigkeitsversuche als zäh betrachtet werden müßten. Zur Ermittlung der spezifischen Schlagarbeit (*mkg* auf das *qcm* durchschlagenen Querschnitts) als Maß für die Zähigkeit wendet man Pendelhämmer an, die, von einer gewissen Höhe fallend, die eingekerbten Probestäbe durchschlagen und je nach der Zähigkeit des letzteren noch mehr oder weniger hoch aufsteigen.

Da weder statische noch dynamische Festigkeitsversuche des Materials in allen Fällen das Verhalten eines daraus hergestellten Konstruktionsteils sicher kenntlich machen, greift man auch zur Prüfung auf wiederholte Beanspruchungen. Diese Prüfungsverfahren beruhen auf der Tatsache, daß in vielen Fällen eine an und für sich niedrige Spannung, sehr häufig wiederholt, ein Probestück schließlich zum Bruch führen kann. Auf diesem Prüfungsgebiet zeigten sich manche überraschenden Erscheinungen, deren Klärung und Nutzenanwendung zurzeit noch viele Schwierigkeiten verursachen.

Die Bestimmung der Härte kann in den meisten Fällen mit Hilfe der BRINELL'schen Kugeldruckprobe erfolgen. Sie wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß eine Kugel von 10 mm Durchmesser (*D*) auf eine sauber geschliffene Fläche mit einem Druck (*P*) von 3000 *kg* aufgepreßt wird. Der Durchmesser (*d*) des erzeugten Kugeleindrucks wird mit Hilfe eines Mikroskops genau gemessen und die Fläche (*F*) der Kalotte berechnet nach der Gleichung

$$F = D \left(\frac{D}{2} \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4}} \right). \text{ Als Härtezah (H) wird der Wert } H = \frac{P}{F} \text{ angenommen.}$$

Sehr harte Stahlsorten vertragen diese Art der Härteprüfung nicht. In solchen Fällen benutzt man die Kugelfallprobe nach SHOR, die darin besteht, auf die zu prüfende Fläche einen in einer Kugelfläche endigenden Fallkörper von bestimmter Höhe fallen zu lassen und zu beobachten, um welchen Betrag er wieder zurückprallt.

Zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Rosten verwendet man zweckmäßig zylinderförmige Probestücke, deren Gewicht man nach verschieden langer Einwirkung bestimmt.

1. Die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

Als schmiedbares Eisen wurden auf S. 328 diejenigen Eisen-Kohlenstofflegierungen bezeichnet, deren Kohlenstoffgehalt unter 1,7% liegt. Da durch den Zusatz von

Fremdkörpern innerhalb der technisch üblichen Konzentrationen diese Grenze nicht merklich verschoben wird, kann diese Kennzeichnung auch bei technischen Eisensorten beibehalten werden.

Als Grundlage für die Kenntnis der Eigenschaften des schmiedbaren Eisens und ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung, Temperatur, Wärmebehandlung und mechanischen Behandlung müßte man diese Werte für chemisch reines Eisen kennen. Da abgesehen von den auf S. 326 gegebenen Zahlen Untersuchungsergebnisse für reines Eisen nicht veröffentlicht sind, seien nachstehend die Eigenschaften von möglichst reinem technischen Eisen zahlenmäßig zusammengestellt.

Einfluß der Temperatur auf die Eigenschaften des technisch reinen Eisens. Sämtliche Eigenschaften des Eisens werden von der Temperatur in hohem Maße beeinflusst. Insbesondere ist dies der Fall bei denjenigen Eigenschaften, auf denen die Anwendung des Eisens zu Konstruktionszwecken beruht.

Zugfestigkeit. In Abb. 136 ist die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Temperatur nach Versuchen von ROSENHAIN u. HUMFREY (*Ir. a. St. J.* 1913) sowie REINHOLD (*Fer.* 1916) wiedergegeben. Es sinkt die Festigkeit zunächst mit wachsender Tempera-

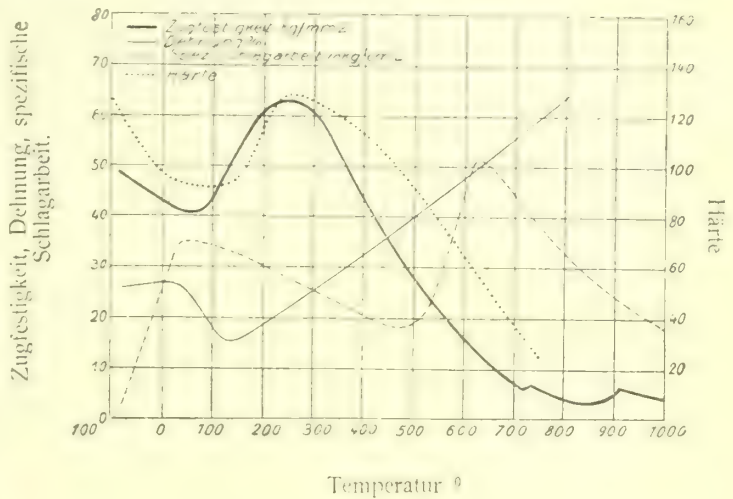


Abb. 136. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des reinen Eisens¹ von der Temperatur.

tur, erreicht ein Minimum, um dann zu einem Maximum von 63 kg/qmm bei 250° anzusteigen. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet ein rasches Sinken statt. Die Umwandlungen sind mit einer sprunghaften Änderung der Zugfestigkeit verbunden.

Die Dehnung nimmt, wie aus Abb. 136 hervorgeht, etwa einen umgekehrten Verlauf wie die Zugfestigkeit. Die Kurve steigt zunächst an, sinkt dann wieder, erreicht ihren Mindestwert von 15% bereits bei 130° und steigt dann etwa proportional der Temperatur.

Die spezifische Schlagarbeit steigt mit der Temperatur zunächst etwas an (vgl. Abb. 136) und erreicht ein Minimum bei 470° . Die höhere Sprödigkeit bei dieser Temperatur wird als Blaubruch des Eisens bezeichnet, da eine frische Bruchfläche von Eisen in der Nähe dieser Temperatur blau anläuft (GUILLET und RÉVILLON, *Rev. Mét.* 6, 94; GOERENS und HARTEL, *Z. anorg. Ch.* 81, 130). Ein Zusammenhang zwischen den Umwandlungspunkten und der Sprödigkeit wurde bisher noch nicht beobachtet. Von besonderer Wichtigkeit ist der Umstand, daß die Sprödigkeit des Eisens von -20° an mit sinkender Temperatur sehr rasch zunimmt.

¹ Zusammensetzung des von REINHOLD (Zugfestigkeit und Dehnung von -80 bis $+800^{\circ}$) benutzten Eisens: C 0,04, Si 0,01, Mn 0,44, P 0,05, S 0,043%.

Zusammensetzung des von ROSENHAIN und HUMFREY (Zugfestigkeit und Dehnung oberhalb 600°) benutzten Eisens: C 0,106, Mn 0,395, P 0,050, S 0,075, Si Spur.

Zusammensetzung des von GOERENS und HARTEL (Kerzbähigkeit) benutzten Eisens: C 0,07, Mn 0,40, P 0,070, S 0,062, Si Spur.

Zusammensetzung des von ROBIN (Härte) benutzten Eisens: C 0,12, Mn 0,26, P 0,02, S 0,033.

Härte. Der Verlauf der Härtekurve (Abb. 130) ist ganz ähnlich dem der Zugfestigkeit. Ein Minimum besteht bei 100°, ein Maximum zwischen 200 und 300°. Ein Vergleich der verschiedenen Kurven von Abb. 130 lehrt, daß die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Eisens einen recht verwickelten Verlauf zeigt. Wenn auch die Zusammensetzungen der untersuchten Eisensorten ziemlich erhebliche Verschiedenheiten aufweisen, so dürfte die Art der Kurven auch bei reinerem Eisen die gleiche sein. Die Lage der Maxima und Minima sind bei den verschiedenen Eigenschaften verschieden und lassen einen Zusammenhang weder untereinander, noch mit den Umwandlungspunkten erkennen.

Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften des technisch reinen Eisens. Kühlt man Eisen von verschiedenen Temperaturen durch Eintauchen

in Eiswasser rasch ab (sog. Abschrecken), so ändern sich die Eigenschaften je nach der Abschrecktemperatur. Abb. 137 gibt die Spannungs-Dehnungskurve *ABCD* eines von 950° ab langsam abgekühlten Eisens neben derjenigen eines von 950° in Wasser abgeschreckten Eisenstabes wieder. Bei dem langsam abgekühlten Material wird der Fließvorgang durch einen horizontalen Teil *BC* der Kurve dargestellt, während bei der abgeschreckten Probe das Überschreiten der Elastizitätsgrenze lediglich durch einen Knick *F* dargestellt wird (LEDEBUR). Durch Erhitzen einer abgeschreckten Probe auf etwa 600° und höher werden die ursprünglichen Eigenschaften wieder erworben. Die beschriebene Veränderung tritt nicht ein, wenn das Eisen im Augenblick des Abschreckens eine niedrigere Temperatur als 900° besaß. Es ist daher anzunehmen, daß durch das Abschrecken die Voll-

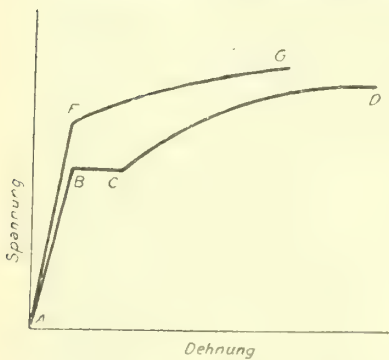


Abb. 137.

Einfluß des Abschreckens auf die Spannungs-Dehnungskurve von schmiedbarem Eisen.

ABCD: Naturhartes Eisen;

AFG: Oberhalb *Ac₃* abgeschrecktes Eisen.

ständigkeit der Umwandlung des γ -Eisens in β - bzw. α -Eisen beeinträchtigt wird.

Durch anhaltendes Glühen oberhalb gewisser Temperaturen wird das Eisen spröde, während sich gleichzeitig grobe Ferritkristalle bilden, die stoßweise eintretenden Beanspruchungen nur geringen Widerstand bieten. Ein solches Eisen wird als „überhitzt“ bezeichnet. Diejenige Temperatur, bei der eine solche Wirkung eintritt, ist in hohem Maße abhängig von der Menge an Fremdkörpern, die im Eisen enthalten sind. Im allgemeinen liegt für Eisen mit nicht mehr als 0,2% Gesamtverunreinigungen diese Temperatur bei 1100°. Ist ein Material durch Überhitzen spröde geworden, so kann man ihm seine ursprünglichen Eigenschaften wieder erteilen, indem man es auf eine etwas oberhalb *Ac₃* gelegene Temperatur (950°) erhitzt und in Wasser abschreckt. Häufig genügt hierzu auch Erhitzen auf *Ac₃* und Abkühlen an der Luft (Regenerieren).

Einfluß der mechanischen Formgebung auf die Eigenschaften des technisch reinen Eisens. Der Einfluß der Warmformgebung (Schmieden und Walzen) ist in hohem Maße abhängig von der Art und Weise, wie die Formgebung ausgeführt wird, sowie von der Temperatur des Materials während der Formgebung. Im allgemeinen kann man sagen, daß ein Ausschmieden des Eisens im Gebiet der γ -Form, also oberhalb 908°, die mechanischen Eigenschaften nur wenig beeinflusst. Findet die Warmformgebung dagegen bei niedrigeren Temperaturen statt, so ändern sich die mechanischen Eigenschaften umso stärker, je niedriger die Temperatur der Formgebung ist. Genauere Messungen hierüber liegen jedoch noch nicht vor. In nachstehender Tabelle sind einige Zahlenwerte wiedergegeben.

Einfluß der Schmiedetemperatur auf die Eigenschaften des Eisens (nach OBERHOFFER)

Schmiedetemperatur		Fließgrenze	Bruchgrenze	Dehnung	Härte
zu Beginn	am Ende				
des Versuches		kg qmm	kg qmm	„	
Material im Anlieferungszustand		18,5	40,0	27,8	123
1400	1068	24,8	41,8	27,6	119
1200	975	27,0	43,2	27,0	125
1000	808	30,4	44,2	23,3	132
900	773	29,2	43,3	26,8	131
800	710	36,0	48,5	17,6	165

Von außerordentlich großem Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens ist dagegen die Kaltbearbeitung. Für die ihrer Größe nach am besten bestimmbare Art der Kaltformgebung, das Ziehen, ist in nachstehender Tabelle sowie in Abb. 138 eine Zusammenstellung von Werten gegeben, aus denen die Wirkung der Kaltformgebung hervorgeht.

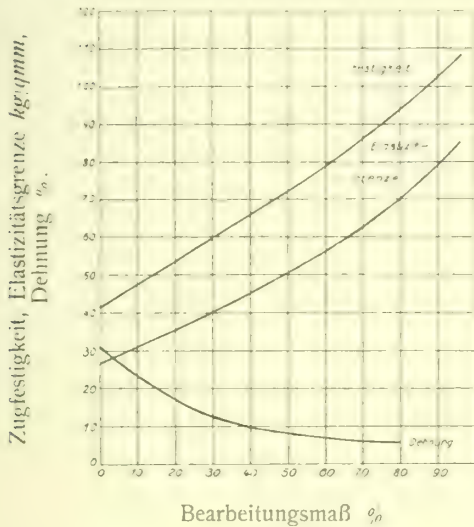


Abb. 138.

Einfluß der Kaltformgebung auf die Eigenschaften des Eisens.

Einfluß der Kaltformgebung auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens (nach GOERENS).

Bearbeitungsmaß	Elastizitätsgrenze	Bruchgrenze	Dehnung
„	kg qmm	kg/qmm	„
Ausgangsmaterial	26,5	41,8	30,6
41,6	44,5	66,0	8,5
70,5	63,0	83,5	6,2
79,5	70,0	92,0	6,0
85,7	78,5	95,0	6,3
89,2	—	100,9	5,7
93,2	81,5	104,0	4,9
95,2	85,0	108,1	5,2
96,5	—	—	—

Die Zugfestigkeit (Bruchgrenze) steigt ungefähr proportional dem Grad der Formveränderung, ebenso die Elastizitätsgrenze und die Härte. Der Elastizitätsmodul bleibt unverändert, während die Dehnung zuerst rasch, dann langsamer sinkt.

Die magnetischen Eigenschaften verändern sich in der Richtung, daß der magnetisierenden Wirkung gewissermaßen ein umso größerer Widerstand entgegengesetzt wird, je stärker die Kaltbearbeitung ist, die das Eisen erfahren hat. Die Koerzitivkraft eines naturharten Walzdrahtes mit 0,07 % C und 0,5 % Mn beträgt 3,5 Einheiten, dagegen 10 Einheiten, nachdem durch Ziehen der Querschnitt um 70 % des ursprünglichen Wertes vermindert worden war. Das Gefüge wird ebenfalls stark verändert, indem die Ferritkörner in der Richtung der Kaltbearbeitung verzerrt werden (Abb. 139).

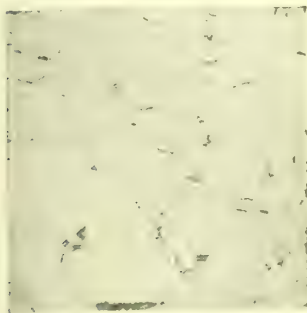


Abb. 139. Kaltbearbeitungsstruktur bei Eisen mit 0,05 % C. Ferritkörner gestreckt.

Durch Ausglühen bei mindestens 520° lassen sich die durch Kaltbearbeitung veränderten Eigenschaften wieder auf ihre ursprünglichen Werte zurückführen. Abb. 140 zeigt für die Zugfestigkeit und Dehnung, in welchem Maße mit wachsender Temperatur diese Rückkehr erfolgt. Gleichzeitig mit den normalen mechanischen

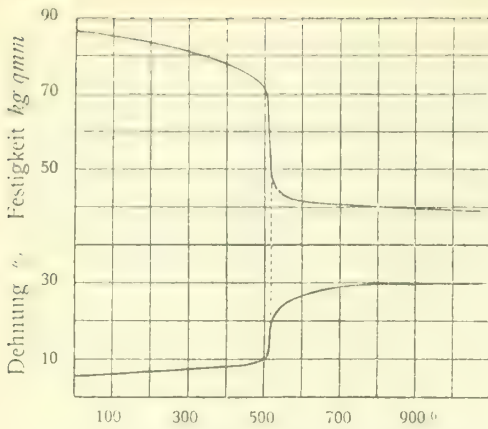


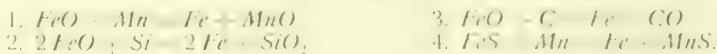
Abb. 140. Einfluß des Ausglühens auf die mechanischen Eigenschaften des kaltbearbeiteten Eisens ($C\ 0,08$, $Mn\ 0,39$, $P\ 0,059$, $S\ 0,056$).

Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

Die Veränderungen, welche das Eisen durch die Aufnahme anderer Körper erfährt, sind sehr verschieden, je nachdem letztere allein oder zu mehreren gleichzeitig auftreten. Zum Verständnis dieser Wirkungen sei eine kurze Übersicht über die Art und Form des Vorkommens der verschiedenen Zusätze im Eisen gegeben.

Aus den früher beschriebenen Zustandsdiagrammen geht hervor, wie die Legierungen des Eisens mit anderen Elementen aufgebaut sind, wenn letztere allein vertreten sind. Es ließen sich hierbei verschiedene Gruppen unterscheiden. Diejenigen Elemente, die vollständig in metallische Lösung übergehen, bilden keine besonderen Gefügebestandteile. Wohl kann der Ferrit in der Art seiner Ausbildung, also insbesondere seine Korngröße, verändert werden, jedoch sind diese Veränderungen stetig, ebenso wie auch die übrigen Eigenschaften stetig verändert werden. Zu dieser Gruppe von Elementen gehören Mangan, Nickel, Vanadium, vielleicht auch Chrom und Wolfram. Eine andere Gruppe von Elementen ist nur beschränkt löslich oder unlöslich im festen Eisen. Diese bilden besondere Gefügebestandteile, meist Verbindungen, die als solche in der Metallmasse verteilt sind. Zu diesen gehören die Verbindungen FeS , Fe_3P , Fe_3C , $FeSi$, FeO . Die Wirkung dieser Körper ist nicht nur abhängig von ihrer Menge, sondern auch von der Form und Verteilung innerhalb der Metallmasse. Die gleiche Kohlenstoffmenge kann sehr verschieden wirken, je nachdem die Zementitteilchen in Form feiner verstreuter Körnchen oder als zusammenhängendes, grobes Netz den Ferrit durchsetzen.

Werden dem Eisen mehrere Körper zugefügt, so treten häufig Umsetzungen ein, namentlich wenn das Metall noch flüssig ist. Die Reaktionen erfolgen allgemein in der Weise, daß neue Verbindungen entstehen, die in dem Metallbad weniger löslich sind als die aufeinander wirkenden Zusätze. Für die Stahldarstellung sind am wichtigsten die folgenden Umsetzungen zwischen Eisenoxydul und Eisensulfid einerseits mit Mangan, Silicium und Kohlenstoff andererseits:



Im allgemeinen sind die Konzentrationen der aufeinander wirkenden Körper im Eisenbad sehr gering und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den Herstellungsverfahren ist die Zeit zur Durchführung dieser Umsetzungen beschränkt, so daß letztere niemals bis zum Gleichgewichtszustand fortschreiten. Die im Eisen-

Eigenschaften kehren auch die verzerrten Ferritkörner wieder in die normale polygonale Form zurück.

Annähernd reines Eisen besitzt in hohem Maße die Eigenschaften der Schmiedbarkeit und Schweißbarkeit. Die Gießbarkeit wird etwas durch den hohen Schmelzpunkt und das Lösungsvermögen für Gase beeinträchtigt. Auch ist die Schneidbarkeit nicht sehr günstig, da infolge der außerordentlich hohen Dehnbarkeit und Plastizität das Metall sich an dem Schneidwerkzeug festsetzt und das gleichmäßige Arbeiten des letzteren behindert.

bad unlöslichen Reaktionsprodukte MnO , SiO_2 , MnS müßten sich entsprechend ihrem geringeren *spez. Gew.* an der Oberfläche des Eisenbades ansammeln, doch bedarf auch dieser Vorgang, wie jedes Absetzen eines Niederschlags, einer gewissen Zeit, die meist nicht zur Verfügung steht, so daß das Bad von den mechanisch eingemengten Oxyden und Sulfiden nicht vollständig befreit ist. Dasselbe gilt für das nach Reaktion 3 gebildete Kohlenoxyd, welches im Innern des erstarrten Eisens Hohlräume bildet. Die Schmiedbarkeit, Hämmerbarkeit und Schweißbarkeit des Eisens werden im allgemeinen durch den Zusatz von irgendwelchen Fremdkörpern ungünstig beeinflusst. Je mehr von diesen eintreten, umso größere Vorsicht ist bei den Formgebungsarbeiten geboten. Durch geringe Zusätze an Fremdkörpern werden Festigkeit und Härte erhöht, während die Dehnung abnimmt. Auch diese Wirkungen sind abhängig von der Art und Menge der gleichzeitig vorhandenen Fremdkörper sowie ihrer Form und Verteilung; keinesfalls aber lassen sich auf Grund der chemischen Zusammensetzung, wie dies früher wohl versucht worden ist, die Festigkeitseigenschaften errechnen.

Einfluß des Kohlenstoffs, Kohlenstoffstähle. Während reines Eisen außerordentlich leicht schmiedbar ist, nimmt diese Eigenschaft mit wachsendem Kohlenstoffgehalt ab, und übereutektoide Stähle (Kohlenstoffgehalt 0,9–1,7%) können nur unter besonderen

Vorsichtsmaßregeln geschmiedet werden. Das gleiche gilt für die Hämmerbarkeit.

Die Festigkeit (vgl. Abb. 141) geschmiedeter und langsam abgekühlter Stähle nimmt unge-

fähr proportional dem Kohlenstoffgehalt zu und erreicht bei etwa 0,9% einen Höchstwert von etwa 75 kg qmm; ähnlich verhält sich die Fließgrenze; nur liegen die Zahlenwerte 6–20 kg tiefer als die Werte für die Zugfestigkeit. Die Härte nimmt ungefähr im gleichen Maß zu wie die Zugfestigkeit; jedoch erreicht sie nicht wie diese einen Höchstwert bei 0,9%, sondern steigt weiter mit dem Kohlenstoffgehalt. Die Bruchdehnung nimmt proportional dem Kohlenstoffgehalt ab.

In Abb. 142 ist das *spez. Gew.*, in Abb. 143 sind die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Kohlenstoffstähle dargestellt (LEVIN und DORNHECKER, GÜMLICH). Das *spez. Gew.* nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Der elektrische Leitungswiderstand der langsam abgekühlten Legierungen steigt um 0,000 Ohm m/qmm für je 1% C. Dabei scheint die Kurve von 1% C ab langsamer zu steigen, woraus GÜMLICH schließt, daß der freie Zementit sich in elektrischer Beziehung anders verhält als der Zementit des Perlits. Die Koerzitivkraft

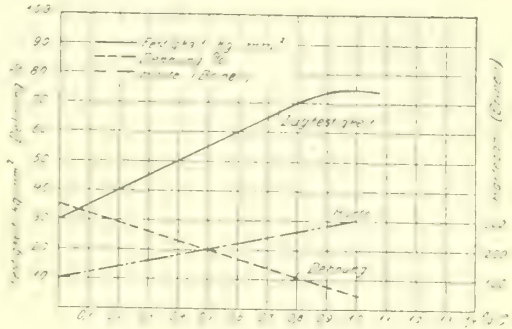


Abb. 141.
Mechanische Eigenschaften der Kohlenstoffstähle im naturharten Zustand.

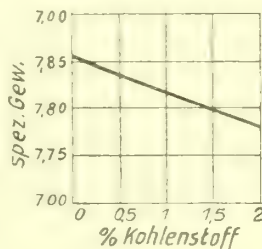


Abb. 142.
Spez. Gew. der Kohlenstoffstähle.

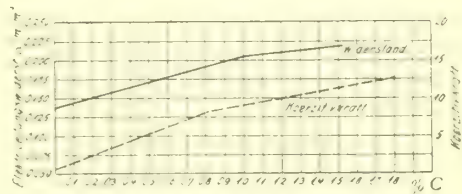


Abb. 143.
Elektrische und magnetische Eigenschaften der Kohlenstoffstähle.

nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt ebenfalls zu, u. zw. läßt sich auch hier der erwähnte Knick in der Nähe von 1% C beobachten.

Wärmebehandlung. Die in den Abb. 141, 142, 143 wiedergegebenen Zahlenwerte gelten für geschmiedete und hierauf langsam abgekühlte Stähle. Diesen Zustand pflegt man als Naturhärte des Stahls zu bezeichnen. Werden diese Legierungen von einer oberhalb ihrer Umwandlungspunkte gelegenen Temperatur rasch abgekühlt (abgeschreckt), so werden Festigkeit und Härte, elektrischer Leitungswiderstand und Koerzitivkraft erhöht, die Dehnung und das *spez. Gew.* erniedrigt. Diese Eigenschaft der Stähle wird Härthbarkeit genannt. In Abb. 144 sind die wichtigsten Zahlenwerte, aus denen der Vorgang der Härtung ersichtlich ist, wiedergegeben (BENEDICKS, GÜMLICH).

Wenn auch das kohlenstoffarme Eisen durch Abschrecken eine nachweisbare Härtesteigerung erfahren kann, so ist doch letztere nicht bedeutend genug, um eine technische Verwertung zu finden.

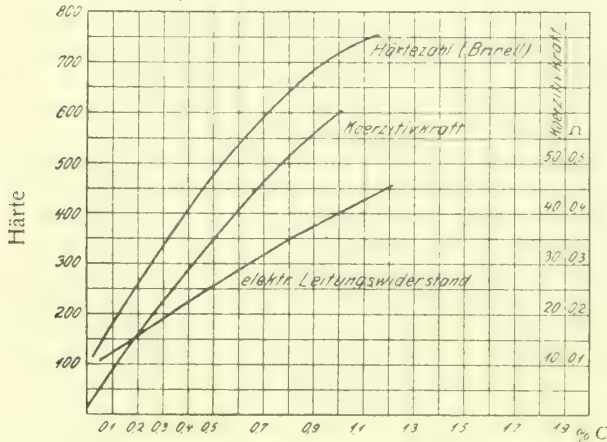


Abb. 144.

Härte, elektrischer Leitungswiderstand und Koerzitivkraft abgeschreckter Kohlenstoffstähle.

Dagegen wächst die durch Abschrecken bewirkte Härtesteigerung rasch mit dem Kohlenstoffgehalt. Früher unterschied man im technischen Sprachgebrauch die nicht härtbaren Eisen-Kohlenstofflegierungen von den härtbaren und bezeichnete erstere als Schmiedeeisen, letztere als Stahl. Neuerdings neigt man mehr und mehr dazu, sämtliche schmiedbaren Eisenlegierungen als Stahl zu bezeichnen, selbst wenn ihre Härthbarkeit nur gering ist. Erhitzt man nach dem Härten die Legierungen (sog. Anlassen), so werden die Wirkungen des vorher-

gegangenen Abschreckens zum Teil oder ganz wieder aufgehoben. Durch die Wahl einer geeigneten Anlaßtemperatur und Anlaßdauer lassen sich bestimmte Werte für die mechanischen Eigenschaften erzielen, weshalb man die gesamte hierzu erforderliche Wärmebehandlung bei denjenigen Stahlsorten, die zu Konstruktionszwecken benutzt werden, vielfach auch als Vergütung bezeichnet. Die Härte abgeschreckter Eisen-Kohlenstofflegierungen ist in Abb. 144 nach Versuchen von BENEDICKS und BRINELL graphisch dargestellt. Ein Vergleich dieser Werte mit denjenigen naturharter Stähle (Abb. 141) läßt erkennen, daß die härtende Wirkung des Kohlenstoffs bei abgeschreckten Stählen weit größer ist als bei langsam abgekühlten Stählen.

Die Zugfestigkeit steigt ähnlich an wie die Härte; indessen fehlen noch ausführliche Untersuchungen über die Festigkeitseigenschaften abgeschreckter Stähle.

Durch das Anlassen abgeschreckter Stähle verschwinden die Wirkungen des Abschreckens je nach der Anlaßtemperatur mehr oder weniger vollständig. Ein empfindliches Mittel zur Bestimmung des Anlaßgrades besteht in der Beobachtung der Härte mittels der SHORESchen Kugelfallprobe. Abb. 145 gibt eine derartige Kurve (1) wieder. Die ungefähr eutektoiden Probe besteht nach dem Abschrecken bei 800° aus Martensit (Sprunghärte 34,5). Durch Anlassen bleibt die Härte fast unverändert bis 250°, um zuerst allmählich, dann zwischen 300° und 450° rasch auf 23 zu sinken. Höhere Anlaßgrade verändern die Härte nicht mehr wesentlich.

Kurve 1 entspricht den Anlaßkurven normal gehärteter Eisen-Kohlenstofflegierungen. Schreckt man kohlenstoffreichere Stähle bei besonders hohen Temperaturen in Eiswasser ab, so entsteht ein Gemisch von Martensit und weicherem Austenit. Beim Anlassen werden derartige Stähle zunächst härter, indem der weichere Austenit in härteren Martensit übergeht. Kurve 2 gibt die Anlaßkurve eines solchen Stahles wieder, dessen Gefüge aus $\frac{2}{3}$ Austenit und $\frac{1}{3}$ Martensit bestand, nachdem er von 1050° in Eiswasser abgeschreckt worden war (MAURLER, *Mct.* 6, 33).

Wärmebehandlung der Stähle. Die außerordentlich weitgehenden Veränderungen, welche die Wärmebehandlung bei den Stählen hervorzubringen vermag, macht diese zu einem sehr wichtigen Arbeitsabschnitt. Es sind hierbei zu unterscheiden das Erhitzen und Ausglühen, das Abschrecken (Ablöschen) und das Anlassen (Nachlassen).

Das Erhitzen erfolgt in gasgeheizten Muffelöfen oder neuerdings vielfach in elektrisch geheizten Bädern aus geschmolzenen Salzen. Letztere haben den Vorzug, daß die zu härtenden Werkstücke leichter vor einer oberflächlichen Oxydation, die eine teilweise Entkohlung zur Folge hat, zu schützen sind. Auch ein geschmolzenes Bleibad findet wohl zur Erhitzung von Stücken mit ungleichmäßigem Querschnitt Anwendung. Möglichst weitgehender Schutz vor oberflächlicher Entkohlung ist erforderlich, da andernfalls eine kohlenstoffarme weiche Oberflächenschicht entsteht (sog. Weichhaut), die für viele Verwendungszwecke hinderlich ist. Ist durch zu häufiges und langes Erhitzen eine weiter durchgehende Entkohlung und entsprechende Härteabnahme erfolgt, so nennt man den Stahl abgestanden.

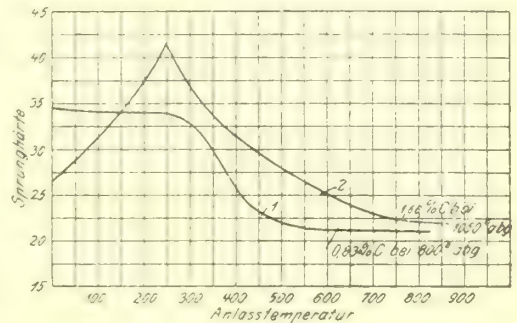


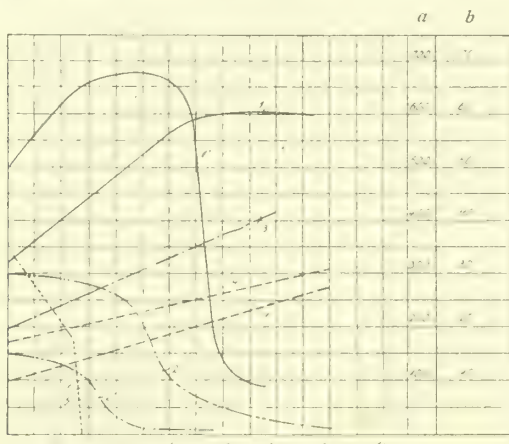
Abb. 145. Abhängigkeit der Härte von der Anlaßtemperatur.

Zum Abschrecken oder Ablöschen wird das auf die richtige Temperatur (oberhalb A_{c3}) vorgewärmte Werkstück in eine Kühlflüssigkeit getaucht. Letztere sind umso wirksamer, je größer ihre spezifische Wärme und Verdampfungswärme ist; die Wärmeleitfähigkeit scheint von geringerer Bedeutung zu sein. Als Kühlflüssigkeit (Härteflüssigkeit) verwendet man meist Wasser, am besten stark fließendes. Vielfach gibt man dem Wasser gewisse Zusätze, deren Wirkung allerdings noch nicht klar erkannt ist, wie Kochsalz, Salmiak, Schwefelsäure, Kalkmilch, lösliche Öle, Dextrin. Weniger intensiv als Wasser wirken Härteflüssigkeiten wie Rüböl, Fett, geschmolzenes Blei. Bei manchen Sonderstahlsorten, wie Schnellarbeitsstahl, genügt auch Abkühlung in einem Luftstrom, um den gewünschten Härtegrad zu erzielen. Während des Abschreckens pflegt die fast stets vorhandene dünne Oxydhaut abzuspringen, Abschütten des Stahles.

Das Anlassen geschieht meist durch nachträgliches Erhitzen an der Luft. Hierbei überzieht sich das vorher an einer Stelle blank geschabte Werkstück mit einer dünnen Oxydschicht, deren Farbe sich mit der Anlaßtemperatur ändert (gelb 230° , purpur 275° , blau 300°). Genauer läßt sich die Anlaßtemperatur durch Eintauchen in entsprechend vorgewärmte Bäder (Öl, Salze, Blei) einhalten. Eine besondere Art des Anlassens ist das Abbrennen, welches darin besteht, daß die anzulassenden Stücke etwas erwärmt, mit Öl bestrichen und dann langsam erwärmt werden, bis dieses zu brennen beginnt.

Einfluß des Schwefels. Die Schmiedbarkeit des Eisens wird durch Schwefel sehr stark beeinträchtigt. Bereits bei 0,2% S zerfällt das Material unter der Bearbeitung bei Rotglut (Rotbruch). Tritt zu schwefelhaltigem Eisen Mangan hinzu, so setzt sich ein Teil des Schwefeleisens mit dem Mangan zu Mangansulfid um, dessen Gegenwart nicht so schädlich ist wie diejenige des Schwefeleisens. Manganhaltiges Eisen ist bei 0,15–0,2% S noch mit Vorsicht schmiedbar. Auch die Schweißbarkeit wird durch Schwefel vermindert, ebenso die Härtebarkeit. Letztere ist sogar derart empfindlich, daß der Schwefelgehalt der Kohlen eines Schmiedefeuers, in dem ein Stahl zwecks Härtung angewärmt wird, zu Härtefehlern führen kann.

Die Festigkeitseigenschaften werden nicht direkt beeinflusst, solange der Schwefelgehalt unter demjenigen bleibt, der Rotbruch hervorruft. Jedoch liegt bei



Prozent Phosphor

Abb. 146. Einfluß des Phosphors auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

1	Zugfestigkeit	des	ausgeglühten	Materials in kg/qmm
1'	"	"	abgeschreckten	" " "
2	Dehnung	"	ausgeglühten	" " %
2'	"	"	abgeschreckten	" " %
3	Elastizitätsgrenze	"	ausgeglühten	" " kg/qmm
3'	"	"	abgeschreckten	" " "
4	Härte	"	ausgeglühten	" nach BRINELL
4'	"	"	abgeschreckten	" " "
5	Kerbzähigkeit	"	ausgeglühten	" in mkg/qcm
5'	"	"	abgeschreckten	" " "

Maßstab: a Härte;

b Zugfestigkeit, Elastizitätsgrenze, Dehnung, spezifische Schlagarbeit.

über den Einfluß des Phosphors auf die mechanischen Eigenschaften wiedergegeben (D'AMICO).

Die Elastizitätsgrenze wächst mit dem Phosphorgehalt, u. zw. steigt die Kurve des abgeschreckten Materials rascher an als diejenige des ausgeglühten. Die Zugfestigkeit der ausgeglühten Legierungen steigt ungefähr linear an und erreicht einen Wert von etwa 60 kg/qmm bei 0,8% P. Bei weiterer Steigerung des Phosphorgehalts ändert sich die Festigkeit nicht mehr. Abgeschreckte Stähle erreichen ihren Höchstwert mit 67 kg/qmm bereits bei 0,4% P, hierauf fällt die Festigkeit rasch, um bei 0,8% P nur noch 10–15 kg/qmm zu betragen. Die Dehnung des ausgeglühten Materials sinkt zunächst nur wenig, u. zw. auf 27% bei 0,4% P. Hierauf findet ein rasches Sinken auf 10% statt, während der Phosphorgehalt nur von 0,4 auf 0,6% zunimmt. Oberhalb 1% P ist die Dehnung praktisch gleich Null. Ähnlich ist der Verlauf der Dehnungskurve abgeschreckter Stähle; nur ist hier bereits bei 0,5% P

Schwefelgehalten über 0,1% immer die Gefahr vor, daß Entmischungen (Seigerungen) eintreten. Diese bewirken eine Anreicherung des Schwefels in denjenigen Teilen der Gußstücke, an denen das Metall bis zuletzt flüssig war. An diesen Stellen kann der Schwefelgehalt bis auf das Doppelte und Dreifache steigen und dann durch die häufige Unterbrechung des Gefüges Sprödigkeit hervorrufen.

Einfluß des Phosphors. Der Phosphor war von jeher gefürchtet als die Ursache des Kaltbruches, d. h. Sprödigkeit bei gewöhnlicher Temperatur; die Schmiedbarkeit wird dagegen kaum beeinflusst, solange der Phosphorgehalt unter 1,5% bleibt.

In Abb. 146 und 147 sind einige charakteristische Kurven

die Dehnung fast Null geworden. Es zeigt sich also, daß die Einwirkung des Phosphors auf die Festigkeitseigenschaften bei abgeschreckten Materialien weit stärker ausgeprägt ist als bei langsam abgekühlten. Die Kerbzähigkeit nimmt mit wachsendem Phosphorgehalt bis 0,2 erst langsam, dann sehr rasch ab und ist bei 0,3% *P* gleich Null: das Material ist vollständig spröde. Ein Unterschied zwischen abgeschrecktem und langsam abgekühltem Material ist nicht festzustellen. Kohlenstoffreichere Stähle sind noch nicht eingehend untersucht; doch wirkt der Phosphor ähnlich wie bei kohlenstoffarmen Stählen bereits bei wesentlich niedrigeren Gehalten.

Abb. 147 gibt die entsprechenden Kurven für *spez. Gew.*, elektrischen Leitungswiderstand und magnetische Eigenschaften, ebenfalls auf Grund der Versuche von D'AMICO wieder. Der elektrische Leitungswiderstand nimmt ungefähr proportional dem Phosphorgehalt zu und verdreifacht sich bei 1,2% *P*. Das *spez. Gew.* nimmt von 7,81 bei phosphorfremem Material auf etwa 7,67 bei 1,2% *P* ab. Die Koerzitivkraft ändert sich bei ausgeglühtem Material nicht erheblich; dagegen steigt sie bei abgeschrecktem Material zunächst von 12 auf 23 bei einer Steigerung des Phosphorgehalts von 0 auf 0,3, um dann rasch auf sehr geringe Werte zu sinken.

Einfluß des Siliciums, Siliciumstähle. Die Schmiedbarkeit des Eisens nimmt mit steigendem Siliciumgehalt rasch ab. Kohlenstoffarme Stähle sind bis 7% *Si*, kohlenstoffreichere bis 5% *Si* schmiedbar. Ist gleichzeitig Sauerstoff vorhanden, so bildet sich nach Gleichung 2 auf S. 344 Kieselsäure. Diese Wirkung macht das Silicium wertvoll für Desoxydationszwecke, jedoch nur in Verbindung mit anderen Stoffen, z. B. Mangan, da die Kieselsäure in fein verteilter Form das Metall durchsetzt und dieses brüchig macht (Faulbruch).

Der Einfluß des Siliciums auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls ergibt sich aus den Abb. 148 und 149 (PAGLIANTI, *Met.* 9, 217). Die Fließgrenze und Festigkeit kohlenstoffarmer Stähle steigen mit dem Siliciumgehalt an, u. zw. bei den abgeschreckten Stählen rascher als bei den langsam abgekühlten. Die hohe Elastizitätsgrenze abgeschreckter Siliciumstähle macht diese besonders für die Herstellung von Federn geeignet. Bei kohlenstoffreicheren Stählen ist die Wirkung des Siliciums auf die mechanischen Eigenschaften weniger stark ausgeprägt (GUILLET, *Aciers spéciaux*, Paris, Dunod). Von besonderer Wichtigkeit sind kohlenstoffarme Siliciumstähle für die elektrotechnische Industrie infolge ihrer besonderen magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Der elektrische Leitungswiderstand steigt ungefähr linear mit dem Siliciumgehalt an und ist unabhängig von der Wärmebehandlung (vgl. Abb. 149). Die Koerzitivkraft ausgeglühter Siliciumstähle bleibt

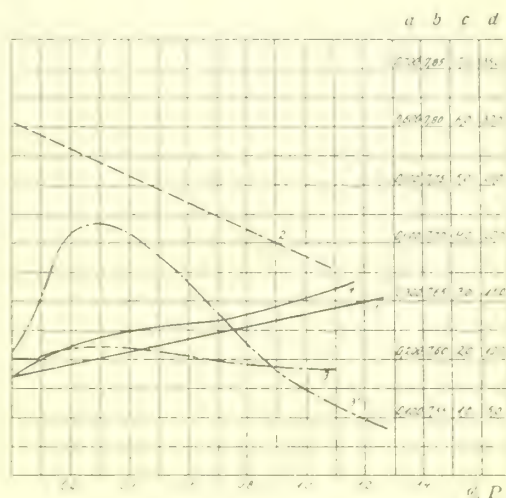


Abb. 147. Einfluß des Phosphors auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

- 1 Elektrischer Leitungswiderstand Ohm/m/qmm, langsam abgekühltes Material.
- 1' Elektrischer Leitungswiderstand Ohm/m/qmm, rasch abgekühltes Material.
- 2 *Spez. Gew.*, langsam abgekühltes Material.
- 3 Koerzitivkraft, langsam abgekühltes Material.
- 3' „ abgeschrecktes Material.

Maßstab: a Elektrischer Leitungswiderstand;
b *Spez. Gew.*;
c Koerzitivkraft für langsam abgekühltes Material;
d Koerzitivkraft für abgeschrecktes Material.

bis etwa 1% Si wenig verändert, nimmt dann rasch ab, um bei 1% Si auf etwa 0,7 zu sinken, einen Wert, der durch weiteren Siliciumzusatz nicht mehr wesentlich verändert

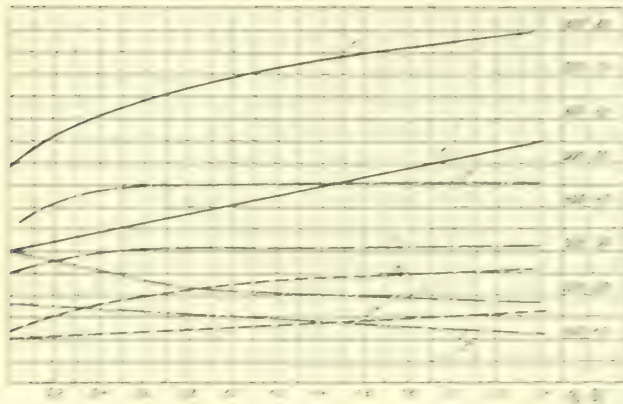


Abb. 148. Einfluß des Siliciums auf die mechanischen Eigenschaften des schmelzbaren Eisens

1 Zugfestigkeit des ausgegühten Materials in kg/mm ²		
2 Dehnung in %		
3 Fließgrenze in kg/mm ²		
4 Härte in Rockwell B		

Maßstab: a Härte

b Fließgrenze und Zugfestigkeit in kg/mm², Dehnung in %

an Hand des Gefügediagramms Abb. 150 übersehen (GUILLET). In diesem sind als Abszissen Prozente Kohlenstoff, als Ordinate Prozente Mangan eingetragen.

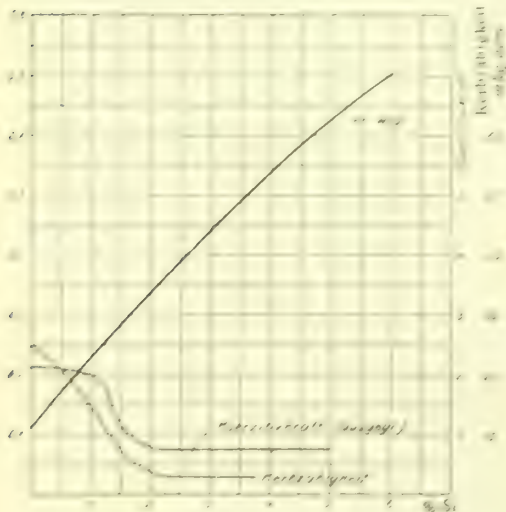


Abb. 149. Einfluß des Siliciums auf die Zugfestigkeit, elektrischen und magnetischen Eigenschaften des schmelzbaren Eisens

wird. Zur Herstellung von Dynamoeisen, die bei hohem elektrischen Leitungswiderstand nur geringe Kohlenstoffbesitz besitzen dürfen, ist dieses Material besonders geeignet. Indessen erhält es die günstigen Eigenschaften nur durch geeignetes Ausglühen (GUILLET, *Fer* 10, 33). Beispiele für die Zusammensetzung und Anwendungsgebiete verschiedener Siliciumstähle sind in der Tabelle S. 355 wiedergegeben.

Einfluß des Mangans, Manganstähle. Das Mangan vermag ebenso wie das Silicium, Eisenoxydul zu zerlegen und hierdurch als Desoxydationsmittel zu dienen. Die Wirkung des Mangans ist in hohem Maße abhängig von der Menge des gleichzeitig vorhandenen Kohlenstoffs. Die Verhältnisse lassen sich am besten

Der Punkt *B* (1,65% C) wird durch die Geraden *BA*, *BD*, *BE* und *BF* mit den Mangangehalten 5, 6, 12 und 13,5% verbunden. Diese Linien teilen die Koordinatenebene in 5 Felder ein. Irgend eine Legierung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt im Innern des Dreiecks *III* (*ABO*) dargestellt wird, besteht, normale

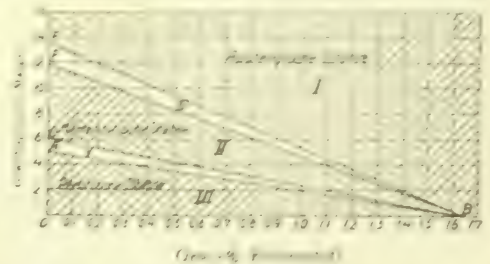


Abb. 150. Gefügediagramm der Manganstähle nach GUILLET.

Abkühlungsverhältnisse vorausgesetzt, aus einem Gemisch von Perlit mit Ferrit oder Zementit, je nach dem Kohlenstoffgehalt. Die Stähle des Feldes II bestehen aus Martensit, diejenigen des Feldes I aus Austenit. Die Grenzfelder IV und V weisen Übergangs-

u. zw. um $0,05 \text{ Ohm/m/qmm}$ für je $1\% \text{ Mn}$. Ebenso steigt die Koerzitivkraft bei dem langsam abgekühlten Material um rund 2,5, bei dem abgeschreckten um rund 8 Einheiten für je $1\% \text{ Mn}$ (LANG, Diss. Aachen). Für die Wärmebehandlung der Manganstähle ist deren Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung. Nach Untersuchungen von POTTER (*St. u. E.* 1909, 722) beträgt z. B. bei einem Manganstahl mit ca. $14\% \text{ Mn}$ das Wärmeleitungsvermögen nur etwa $\frac{1}{3}$ desjenigen von gewöhnlichem Kohlenstoffstahl. Aus diesem Grund muß zur Vermeidung von Spannungen das Anwärmen von Manganstahl wesentlich langsamer und gleichmäßiger erfolgen als dasjenige gewöhnlicher Stahlsorten.

Der Einfluß des Mangans auf die Schmiedbarkeit ist noch nicht genau ermittelt; wohl ist bekannt, daß sich manganreiche Stähle mit hohem Kohlenstoffgehalt (z. B. $\text{Mn} = 13\%$, $\text{C} = 1,5\%$) noch geschmiedet und walzen lassen, allerdings nicht so leicht wie manganarme Stähle. Die günstige Wirkung geringer Manganzusätze auf die Schmiedbarkeit beruht darauf, daß die ungünstige Wirkung des Schwefel- und Sauerstoffgehalts verringert wird.

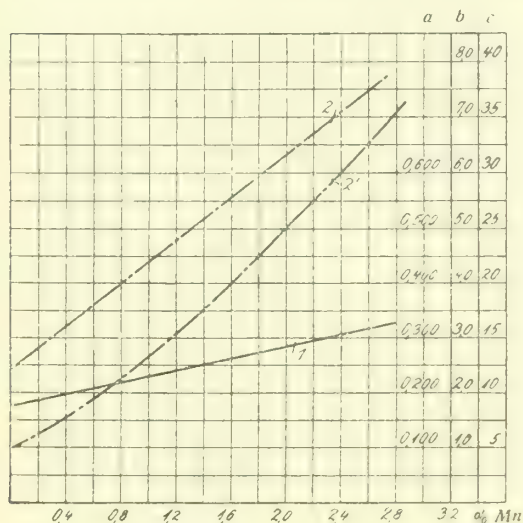


Abb. 152. Einfluß des Mangans auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

- 1 Elektrischer Leitungswiderstand des langsam abgekühlten Materials.
- 2 Koerzitivkraft des langsam abgekühlten Materials.
- 2' " " abgeschreckten Materials.

Maßstab: a Elektrischer Leitungswiderstand Ohm/m qmm ;
 b Koerzitivkraft des langsam abgekühlten Materials;
 c Koerzitivkraft des abgeschreckten Materials.

hält, die nur aus Austenit bestehen und unmagnetisch sind.

Die mechanischen Eigenschaften der Nickelstähle sind nun grundverschieden, je nachdem welchem der Felder I–III sie angehören. In Abb. 154 sind die Eigenschaften der Nickelstähle mit $0,1 \text{ Kohlenstoff}$ in Abhängigkeit vom Nickelgehalt wiedergegeben. Die Zugfestigkeit der geschmiedeten und langsam abgekühlten Stähle (Kurve 1) steigt zunächst langsam mit dem Nickelgehalt an; sobald dieser 6% beträgt, nähert sich die Zusammensetzung dem Feld der martensitischen Stähle, dementsprechend steigt die Festigkeit außerordentlich rasch an und erreicht bei $20\% \text{ Ni}$ einen Höchstwert von 120 kg/qmm . Hierauf fällt die Festigkeit wieder auf etwa 40 kg/qmm bei $30\% \text{ Ni}$. Ähnlich verhalten sich die Fließgrenze (Kurve 2) und Härte (Kurve 4), während die Dehnungskurve (Kurve 3) den entgegengesetzten Verlauf

Einfluß des Nickels, Nickelstähle. Der günstige Einfluß des Nickels auf die mechanischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens wurde zuerst durch die Arbeiten von RILEY, RUDELOFF und GUILLET bekannt. Ähnlich wie bei dem Mangan hängt auch die Wirkung des Nickels von der gleichzeitig vorhandenen Menge Kohlenstoff ab. Abb. 153 gibt das GUILLETsche Gefügediagramm der Nickelstähle wieder. Feld III enthält diejenigen Stähle, deren Struktur den gewöhnlichen, langsam abgekühlten Kohlenstoffstählen entspricht, und deren Gefüge aus Perlit neben Ferrit oder Zementit besteht. Feld II entspricht denjenigen Stählen, deren Gefüge nach normaler Abkühlung aus Martensit besteht, während Feld I die sog. polyedrischen Stähle ent-

nimmt. Die Schlagfestigkeit (Kurve 5) wird bis 8% *Ni* wenig verändert und fällt sodann praktisch auf Null, um oberhalb 22% *Ni* wieder zu steigen. Es lassen sich demnach 3 Gruppen von Nickelstählen unterscheiden: die perlitischen, ausgezeichnet durch Festigkeitseigenschaften, die denjenigen der Kohlenstoffstähle ähnlich sind, die martensitischen, gekennzeichnet durch hohe Festigkeit und Härte bei großer Sprödigkeit, und die austenitischen mit mittlerer Festigkeit bei gleichzeitiger großer Zähigkeit.

Die Ausdehnung der Nickelstähle durch Wärme ist ebenfalls in hohem Maße vom Nickelgehalt abhängig. Der niedrigste Ausdehnungskoeffizient liegt bei der Legierung mit 36–38% *Ni* (Invarstahl), während die Legierung mit 46% *Ni* einen Ausdehnungskoeffizienten gleich demjenigen des Platins besitzt und Platin genannt wird (GUILLAUME, C. r. 1899). Beispiele für die Zusammensetzung und das Anwendungsgebiet der Nickelstähle sind in der Tabelle S. 355 wiedergegeben.

Einfluß des Chroms, Chromstähle. Die Schmiedbarkeit des sehr kohlenstoffarmen Eisens wird durch Chromzusatz kaum verändert; ist jedoch Kohlenstoff vorhanden, wie dies bei den meisten in der Praxis angewendeten Chromstählen der Fall ist, so ist äußerste Vorsicht geboten, da beim Schmieden leicht Risse auftreten. Die Schweißbarkeit soll bereits durch sehr geringe Chrommengen sehr stark beeinträchtigt werden, indessen erscheinen die Beweise für eine derart einschneidende Wirkung nicht überzeugend. Als technisch wichtigste Wirkung des Chroms ist die Härtesteigerung zu betrachten. Die Anwendung der Chromstähle erfolgt daher, wie aus der Tabelle S. 355 hervorgeht, vorzugsweise dort, wo hohe Härte gewünscht wird.

Chromnickelstähle. Infolge der außerordentlich günstigen mechanischen Eigenschaften, die

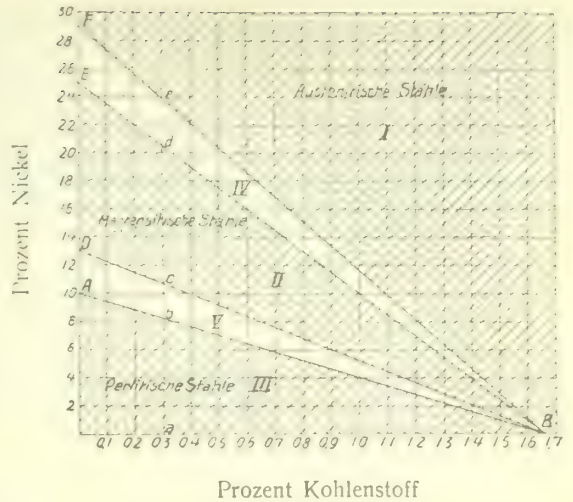


Abb. 153. Gefügediagramm der Nickelstähle nach GUILLET.

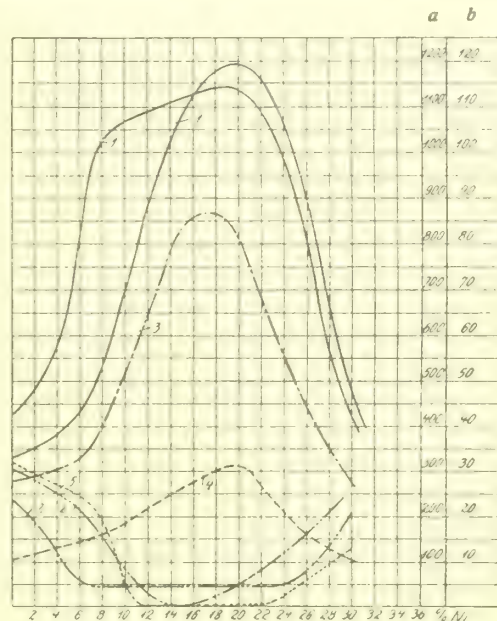


Abb. 154. Einfluß des Nickels auf die mechanischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

- | | | |
|----|--------------------------------|----------------------|
| 1 | Zugfestigkeit des ausgeglühten | Materials in kg/qmm; |
| 1' | " " abgeschreckten | " " " |
| 2 | Dehnung " ausgeglühten | " " % |
| 2' | " " abgeschreckten | " " " |
| 3 | Fließgrenze " ausgeglühten | " " kg/qmm |
| 4 | Härte " " | nach BRINELL |
| 5 | Kerbzähigkeit " " | in mkg/qcm |

Maßstab: a Härte;

b Zugfestigkeit und Fließgrenze kg/qmm; Dehnung %; Kerbzähigkeit mkg/qcm.

ein thermisch richtig behandelter Chromnickelstahl zu erreichen vermag, hat sich dieses Material neuerdings als Konstruktionsstahl überall dort eingeführt, wo die höchsten Anforderungen an mechanische Widerstandsfähigkeit gestellt werden. Zur Entwicklung seiner günstigsten Eigenschaften bedürfen die aus Chromnickelstahl hergestellten Konstruktionsteile einer der Zusammensetzung angepaßten sorgfältigen Wärmebehandlung, die meist in Ölhärtung mit nachfolgendem Anlassen besteht. Ein für Automobilteile viel benutzter Chromnickelstahl mit 0,25–0,45 % C, 2,5 bis 2,75 % Ni und 0,25–0,5 % Cr, der im geschmiedeten Zustand eine Festigkeit von 55–75 kg/qmm bei 25–15 % Dehnung besitzt, kann durch die erwähnte Vergütung eine Festigkeit von 60–100 kg/qmm bei einer Dehnung von 12–9 % erhalten. Einige charakteristische Chromnickelstahlanalysen sind in der Tabelle S. 355 wiedergegeben.

Einfluß des Wolframs, Wolframstähle, Schnellarbeitsstähle. Das Wolfram hat infolge seiner eigenartigen Wirkung auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens für die Herstellung besonders leistungsfähiger Werkzeugstähle eine entscheidende Bedeutung erlangt. Diese eigentümliche Wirkung läßt sich am besten übersehen, wenn man folgende, in ihren Grundzügen auf OSMOND zurückzuführende Theorie annimmt. Ein Stahl, der gleichzeitig Kohlenstoff und Wolfram enthält, besteht aus 2 Gefügebestandteilen, einer ferritähnlichen festen Lösung und Carbid. Ist nur wenig Wolfram vorhanden, so bildet das Carbid, ähnlich wie bei wolframfreien Stählen, einen Bestandteil des Perlits; sind dagegen größere Wolframmengen zugegen, so ist das Carbid in Form von harten Körnchen in der Grundmasse verteilt. Erhitzt man einen solchen Stahl, so beginnt bei einer bestimmten Temperatur, etwa 800°, das Carbid langsam in feste Lösung überzugehen. Während nun bei wolframfreiem Stahl die Auflösung von Carbid in sehr kurzer Zeit, etwa nach Ablauf weniger Minuten beendet ist, das der betreffenden Temperatur entsprechende Gleichgewicht also rasch erreicht wird, erleidet dieser Vorgang durch die Gegenwart von Wolfram eine sehr starke Verzögerung. Die gleiche Verzögerung tritt während der Abkühlung ein; läßt man einen geschmiedeten Stab an der Luft abkühlen, so unterbleibt die Umwandlung, und der Stahl bleibt hart (Lufthärtung). Um die nötige Menge Carbid in die feste Lösung überzuführen, muß der Stahl wesentlich höher erhitzt werden, am besten in die Nähe der Temperatur des beginnenden Schmelzens, wo die Lösungsgeschwindigkeit des Carbids genügend hoch ist.

Eine weitere Folge der verzögernden Wirkung des Wolframs ist darin zu sehen, daß ein durch Luftkühlung gehärteter Stahl auch dann seine Härte beibehält, wenn

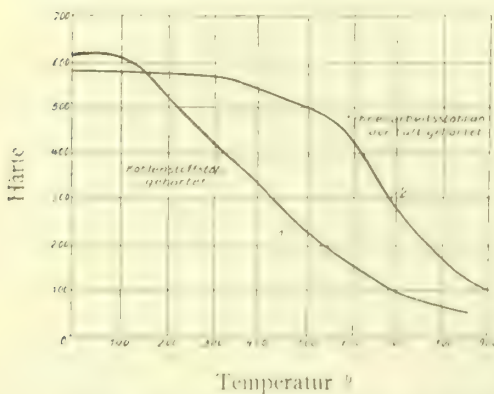


Abb. 155. Abhängigkeit der Härte von der Temperatur, Vergleich zwischen Kohlenstoffstahl und Schnellarbeitsstahl.

er auf Temperaturen erhitzt wird, bei denen gewöhnlicher Kohlenstoffstahl durch Anlassen völlig weich wird. Diese wichtige Eigenschaft der Wolframstähle macht es möglich, Werkzeuge herzustellen, die bei hohen Geschwindigkeiten arbeiten können. Trotz der hierdurch bedingten Temperatursteigerung bleibt die Härte hinreichend hoch. Abb. 155 gibt einen Anhalt über die Abhängigkeit der Härte zweier gehärteter Werkzeugstähle von der Temperatur. Ein in gewöhnlicher Weise gehärteter Kohlenstoffstahl beginnt bereits bei 150° seine Härte rasch zu verlieren (entsprechend Kurve 1). Der Schnellarbeits-

stahl ($W = 18\%$, $Cr = 6\%$, $C = 0,5\%$) beginnt erst oberhalb 500° seine Härte in einem Maße zu verlieren, die ihn auf die Dauer für Schneidarbeiten ungeeignet macht (ROBIN, *Rev. Métall.* 6, 162).

Wie aus den in nachstehender Tabelle angeführten Analysen von Schnellarbeitsstählen hervorgeht, ist ihre Zusammensetzung sehr verwickelt. So findet sich zur Erhöhung der Härte stets ein gewisser Chromgehalt vor; häufig namentlich bei sehr hochwertigen Sorten Vanadium, und neuerdings auch wohl Kobalt.

Zusammensetzung und Anwendungsgebiete von Kohlenstoffstählen und Sonderstählen (meist nach MARS).

Kohlenstoff	Silicium	Mangan	Nickel	Chrom	Wolfram	Anwendungsgebiet
Kohlenstoffstähle:						
0,1–0,2		0,5	–	–		Träger, Draht, Stabeisen
0,3–0,4	0,1	0,8	–	–		Eisenbahnschienen
0,4–0,5	0,3–0,4	0,3–0,6	–	–	–	{ Matrizen, Wagenfedern Wellen, Messer
0,5–0,6	0,6	0,6	–	–		Gewehrläufe
1,0	0,2	0,45	–	–		Gesteinsbohrer, Hohlbohrer
1,1	0,10	0,3	–	–		Federstahl
1,2	0,15	0,3	–	–		Feilen
1,3	0,15	0,4	–	–		Steinbearbeitungswerkzeuge
1,4–1,6	0,2	0,4	–	–		Drehmesser, Rasiermesser, Fräser
Siliciumstähle:						
0,5–0,6	0,6–0,7	0,8–1,0	–	–		Federn
0,4–0,6	1,0–1,5	0,4–0,5	–	–		Mittelharter Federstahl
0,3	2,5	–	–	–		Harter Federstahl
bis 0,1	1–2	0,1	–	–		Transformatorblech
„ 0,1	2–4	0,1	–	–		Dynamoblech
Manganstähle:						
0,3–0,4	0,1–0,2	1,3–1,4	–	–		Radreifen (Bandagen)
0,95–1,15	0,2–0,4	10,0–13,0	–	–		{ Brechbacken, Schienen (unbe- arbeitbarer, sog. Hadfieldstahl)
Nickelstähle:						
0,05–0,15		–	1–4	–		{ Zapfen, Autoteile für Einsatz- härtung
0,20–0,45		–	1,5–4	–		{ Kurbelwellen, Achsen etc., in vergütetem Zustand zu ver- wenden
0,30–0,50		–	25–28	–		{ Austenitisch, unmagnetisch, für Ventile von Explosionsmotoren, Rheostaten
0,30–0,50		–	35–38	–		{ Chronometrische und geodäti- sche Instrumente (Invarstahl)
0,15		–	46	–		{ Platinit, Ersatz für Platin i der Glühlampenfabrikation
Chromstähle:						
0,9–1,0	0,20	0,20	–	0,5		Spiralbohrer, Sägeblätter
0,3–0,5	0,20	0,20	–	1,0–1,5		Meißel
0,8–1,0	0,25	0,25	–	2–4		Lochdorne, Stempel, Kaltwalzen
1,5–1,8	0,50	0,25	–	13,0–14,0		Ziehseisen
Nickelchromstähle:						
0,25–0,45		–	1,5–3,0	0,5–0,75		Panzerplatten
0,50–0,80		–	2,0–2,5	0,6–2		Panzergranaten
0,25–0,45		–	2,5–2,75	0,25–0,5		Automobilwellen
Wolframstähle:						
0,6–0,7	0,2–0,25	0,10–0,20	–	1,5–2,0	1–2	Magnete

Amount	Unit	Weight	Count	Volume	Time	Notes	Ref.
Bottle/Container/Label							
1.00	g	1.00			1.00	1.00	1.00/1.00
1.00	g	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00/1.00
1.00	g	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00/1.00

2. Die Eigenschaften des Roheisens

Wegen des Mangels an Schmelzwerken und Hammerwerken des Roheisens ist nur eine Festsetzung nur auf dem Weg des Gießens und Schmelzens herstellbar. Ist das Roheisen zu einem Gießgutgegenstand gegossen worden, so bezeichnet man das Material als Gießroheisen. Die Gießbarkeit des Roheisens ist infolge seiner besseren Schmelzbarkeit viel größer als diejenige des schmiedbaren Eisens. Dagegen sind die mechanischen Eigenschaften meistens ungenügend, da die Dichte des Roheisens infolge der geringen Menge an Kohlenstoff nur einen geringen Teil derjenigen des schmiedbaren Eisens erreicht. Wenn die Herstellung von Gießroheisen eine so erhebliche Bedeutung gewonnen hat, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die Umwandlung des Roheisens zu einem schmiedbaren Material sehr schwierig ist und die Erzeugung von Gießroheisen zu niedrigeren Preisen ermöglicht. Von dem schmiedbaren Eisen unterscheidet sich das Gießroheisen durch die Gegenwart von Kohlenstoff (weiches Roheisen) oder Graphit (graues Roheisen). Färbt sich Leuchtend und Graulich gleichmäßig vor, so bezeichnet man das Roheisen als mäßig.

Die Eigenschaften des grauen Roheisens, das als Gießgut ausgedehnte technische Anwendung findet, sind in erster Linie von der Menge und Form des vorhandenen Graphits abhängig. In Abb. 156 sind einige Kurven wiedergegeben, aus denen die Abhängigkeit der Härte, Biegezugfestigkeit und Bruchdehnung von dem Graphitgehalt hervorgeht. Es sei bemerkt, daß diese Werte sich bei gleichem Graphitgehalt ändern, sobald sich die Verhältnisse der Dichte der einzelnen Graphitkristalle ändern.

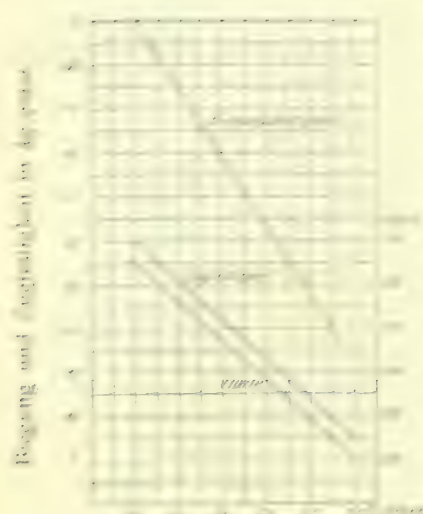


Abb. 156. Abhängigkeit der Härte, Biegezugfestigkeit und Bruchdehnung von dem Graphitgehalt.

Bei diesen Versuchen wurden die Probestücke (50 mm) nach in gewöhnlichen Sandformen gegossen. Der Kohlenstoffgehalt lag zwischen 2,5 und 3,5% (Kunst und Koppmann, *Fert. 11, 51*).

Einfluß des Phosphors. Durch die Bildung des bei 1100° erstarrenden ternären Eutektikums wird das Gefüge des Roheisens stark verändert. Von großer technischer Bedeutung ist hierbei der Umstand, daß die Erstarrung dieses Eutektikums unter Volumvermehrung vor sich geht. Dies hat zur Folge, daß das erstarrende Roheisen tiefer in die feinsten Hohlräume der Form hineingedrückt wird und die Schwindung vermindert wird. Aus diesem Grund wird ein gewisser Phosphorgehalt

im Gießroheisen dort gern gegeben, wo besonders Wert auf Schärfe des Abgusses gelegt wird (Kunstgut). Die Graphitbildung wird insofern beeinflusst, als die Zersetzung des ternären Eutektikums die Bildung besonders großer Graphitkristalle verhindert. Dagegen nimmt die Sprödigkeit mit dem Phosphorgehalt zu, so

daß ein gewisser Höchstgehalt nicht überschritten werden darf, wenn das Gußstück stoßweisen Beanspruchungen zu widerstehen hat (WÜST und STOTZ, *Fer.* 12, 89).

Einfluß des Siliciums. Jedes Roheisen enthält Silicium in mehr oder weniger erheblichen Mengen. Für die Verwendung des Roheisens zur Herstellung von Grauguß bildet sein Siliciumgehalt ein wichtiges Moment, da der Graphitgehalt in hohem Maße dadurch beeinflußt wird. Soll bei rascher Abkühlung, wie dies bei dünnwandigen Gußstücken der Fall ist, ein erheblicher Teil des Graphits zur Abscheidung gebracht werden, so muß der Siliciumgehalt entsprechend hoch gewählt werden. Das Gefüge des siliciumhaltigen Roheisens wird durch den Umstand beeinflußt, daß durch die Gegenwart des Siliciums die eutektische Konzentration erniedrigt wird. Infolgedessen tritt bei Roheisen von gleichem Kohlenstoffgehalt umso mehr Garschaumgraphit auf, je mehr Silicium in dem Material enthalten ist. Da der Garschaumgraphit durch seine grobblättrige Form das Gefüge lockert und die Festigkeit herabdrückt, wirkt zu hoher Siliciumgehalt ungünstig auf die mechanischen Eigenschaften des Graugusses ein (WÜST und KETTENBACH, *Fer.* 11, 51). Hoher Siliciumgehalt erhöht die Widerstandsfähigkeit des Gußeisens Säuren gegenüber. Dagegen wirkt es auf die Feuerbeständigkeit (z. B. Roststäbe) ungünstig ein, da durch die bei der Oxydation entstehende Kieselsäure das Material aufgetrieben und rissig wird, wodurch die oxydierenden Gase ihren Weg ins Innere finden und hier weitere Zerstörungen anrichten können (CARPENTER, *Ir. a. St. J.* 83, 196).

Einfluß des Schwefels. Die wichtigste Wirkung des Schwefels besteht darin, daß die Zerlegung des Zementits erschwert wird. In allen Fällen, wo also die Graphit- oder Temperkohle gewünscht wird, ist niedriger Schwefelgehalt erforderlich.

Einfluß des Mangans. Infolge der Wirkung des Mangans, die Graphitbildung zu erschweren, läßt sich ein gewisser Manganzusatz dazu verwenden, die mechanischen Eigenschaften des Gußeisens zu verbessern. In Abb. 157 ist die Wirkung des Mangans auf Gußeisen nach den Versuchen von WÜST und MEISSNER (*Fer.* 11, 97) veranschaulicht.

Die 3 Kurven geben die Biegezugfestigkeit des Gußeisens in Abhängigkeit vom Mangangehalt wieder. u. zw. gilt Kurve 1 für Gußeisen mit etwa 2,8% Gesamtkohlenstoff und 2% Graphit, Kurve 2 für Gußeisen mit 3,3% C und 2,6% Graphit; Kurve 3 für Gußeisen mit 3,8% C und 3,2% Graphit. Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, daß der günstigste Mangangehalt bei etwa 1% liegt.

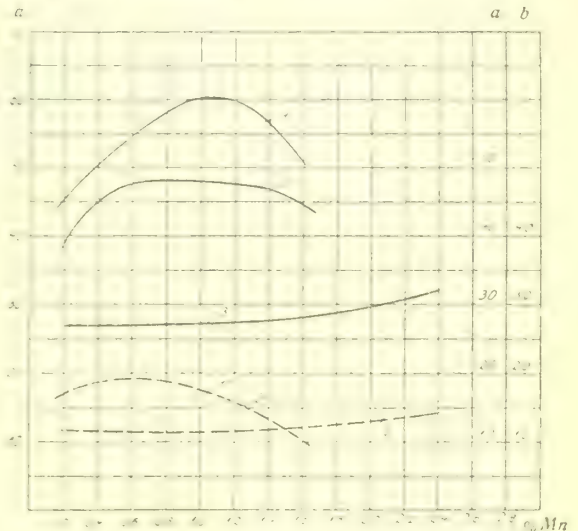


Abb. 157. Einfluß des Mangans auf die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens.

- | | |
|----|---|
| 1 | Biegezugfestigkeit des Gußeisens mit 2,8% C |
| 2 | " " " " 3,3% " |
| 3 | " " " " 3,8% " |
| 1' | Schlagfestigkeit " 2,8% " |
| 2' | " " " " 3,3% " |
| 3' | " " " " 3,8% " |

Maßstab: a Biegezugfestigkeit kg/qmm ;
b Schlagfestigkeit mkg/qcm .

III. Die Schlacken.

Bei den meisten metallurgischen Prozessen ist es notwendig, sog. Schlacken zu bilden. Man versteht hierunter Gemische verschiedener Oxyde, unter denen Kieselsäure, Kalk und Tonerde die wichtigsten Grundbestandteile sind. Der Zweck der Schlacken ist entweder, die Gangart und sonstigen Verunreinigungen der Erze

in den flüssigen Zustand überzuführen oder als Lösungsmittel zur Aufnahme der bei der Reinigung des Rohmetalls entstehenden Produkte zu dienen.

Da bei der Anwendung der verschiedenen Schlacken ihre Schmelzbarkeit eine Hauptrolle spielt, wäre die Kenntnis ihrer Schmelzdiagramme von erheblichem Nutzen. Die Ermittlung der letzteren ist jedoch mit größeren Schwierigkeiten verbunden als die Aufstellung der Zustandsdiagramme von Legierungen, da bei vielen Schlacken der Übergang aus dem geschmolzenen Zustand in den festen stetig verläuft und meist nicht durch eine besondere Temperatur ausgezeichnet ist. Nimmt man von einer Legierung eine Abkühlungskurve auf, so läßt sich der Erstarrungsbeginn deutlich dadurch feststellen, daß auf der Abkühlungskurve Knicke oder Haltepunkte auftreten. Bei der Aufnahme der Abkühlungskurve einer Schlacke, namentlich einer kieselsäurereichen, finden sich derartige Knickpunkte nicht oder vielfach doch so regellos und undeutlich, daß man keine bestimmte Temperatur für ihr Auftreten angeben kann. Diese Regellosigkeit ist auf den Umstand zurückzuführen, daß diese Schlacken nicht oder nur sehr schwer kristallisieren und beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand teilweise amorph bleiben und in Form von Gläsern allmählich erstarren.

Infolge der unregelmäßigen und schwer nachzuweisenden Wärmetönungen bei der Erstarrung und Schmelzung der Oxydgemische können zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte nicht die gleichen Verfahren Anwendung finden, wie dies bei den Legierungen mit Erfolg der Fall ist. Man hat verschiedene Methoden vorgeschlagen, den Schmelzpunkt von Schlacken zu bestimmen, unter anderen z. B. die Bestimmung des Kegelschmelzpunktes. Es wird aus dem zu untersuchenden Material eine gewisse Menge gepulvert und aus dem angefeuchteten Pulver ein Kegel geformt. Dieser wird gleichzeitig mit Segerkegeln von bekanntem Schmelzpunkt erhitzt und diejenige Temperatur

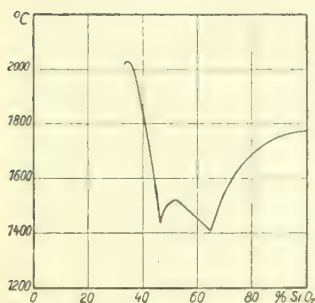


Abb. 158.
Schmelzp. der Kalksilicate.

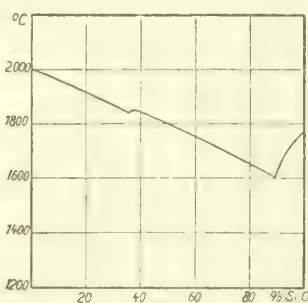


Abb. 159.
Schmelzp. der Tonerdesilicate.

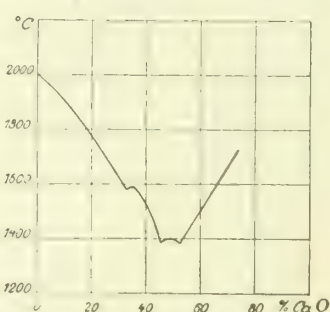


Abb. 160.
Schmelzp. der Kalkaluminate.

festgestellt, bei welcher der Kegel so weit erweicht ist, daß er sich umgebogen hat und mit der Spitze die Unterlage berührt. Neuerdings wird vielfach die mikroskopische Schmelzpunktbestimmung angewendet. Hierbei wird das zu untersuchende Material eingeschmolzen, zur Erstarrung gebracht, dann zerschlagen und ein Splitter langsam erhitzt. Mit dem Mikroskop beobachtet man eine scharfe Kante des Splitters und nennt Schmelztemperatur diejenige, bei der die Kante anfängt unscharf zu werden bzw. abzuschmelzen. Ein anderes Mittel zur Bestimmung der Schmelzbarkeit von Schlacken ist die Ermittlung ihres Wärmehalts in geschmolzenem Zustand. Zu diesem Zweck wird das geschmolzene Material in eine gewogene Wassermenge von bekannter Temperatur eingegossen und die Temperaturerhöhung gemessen. Aus der Gewichtsmenge der eingegossenen Schlacke und der Temperaturerhöhung des Wasserbades läßt sich dann die Schmelzwärme dieser Schlacke berechnen. Einige Zahlen sind folgende:

Hochofenschlacke 496 W. E., Thomasschlacke 536 W. E.

Die Temperatur, bei welcher eine Schlacke gebildet wird, ist in hohem Maße abhängig von der Korngröße der Bestandteile. Es ist verständlich, daß, je grobkörniger die einzelnen Bestandteile sind, umso langsamer die Diffusion der einzelnen Bestandteile ineinander vor sich geht und umso stärker die Schlacke erhitzt werden muß, um eine gleichmäßige Schmelze zu ergeben. Der Einfluß der Korngröße ist z. B. sehr merklich bei der Verhüttung von Manganerz. Sind Manganerze mit Kieselsäure verunreinigt, so verschlackt bei einer gewissen Temperatur das Manganoxydul mit der Kieselsäure. Die Temperatur liegt aber umso höher, je größer die einzelnen Kieselsäurekörner sind. Die nachstehend wiedergegebenen Diagramme geben die Schmelzpunkte folgender Oxydgemische wieder (BOUDOUARD):

1. Kalk-Kieselsäure (CaO-SiO_2) (Abb. 158). Die niedrigsten Schmelzpunkte, 1400–1550°, finden sich bei Kieselsäuregehalten von 45–70%.

2. Tonerde-Kieselsäure ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) (Abb. 159). Die reinen Tonerdesilicate weisen alle Schmelzpunkte über 1600° auf. Den niedrigsten Schmelzpunkt von 1600°

besitzt das Gemisch mit 10% Tonerde. Von hier ab steigt der Schmelzpunkt ungefähr proportional dem Tonerdegehalt bis zum Schmelzpunkt der letzteren bei etwa 2000°. Infolge ihrer hohen Schmelzpunkte bilden die Tonerdesilicate das wichtigste Ausgangsmaterial für die Herstellung feuerfester Steine.

3. Tonerde-Kalk (Al_2O_3-CaO) (Abb. 160). Trotz der außerordentlich hohen Schmelzpunkte beider Komponenten liegen die Schmelzpunkte der Gemische mit 32–65% Kalk unterhalb 1600°. Einen besonders niedrigen Schmelzpunkt (durchschnittlich 1390°) besitzen die Kalkaluminat mit 45–53% Kalk.

4. Tonerde-Kalk-Kieselsäure. Zur graphischen Darstellung der Zusammensetzung von Schlacken mit 3 Komponenten verwendet man Dreieckskoordinaten.

Dieses Verfahren beruht darauf, daß die Summe der den Seiten parallelen Längen $Oa + Ob + Oc$ eines im Innern eines gleichseitigen Dreiecks ABC gelegenen Punktes O konstant und gleich der Dreiecksseite ist (Abb. 161). Wird diese gleich 100 gesetzt, so vermögen die Längen Oa , Ob und Oc die prozentualen

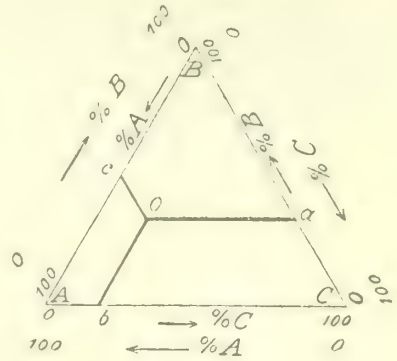


Abb. 161.
Dreieckskoordinaten zur graphischen Darstellung von Dreistoffsystemen.

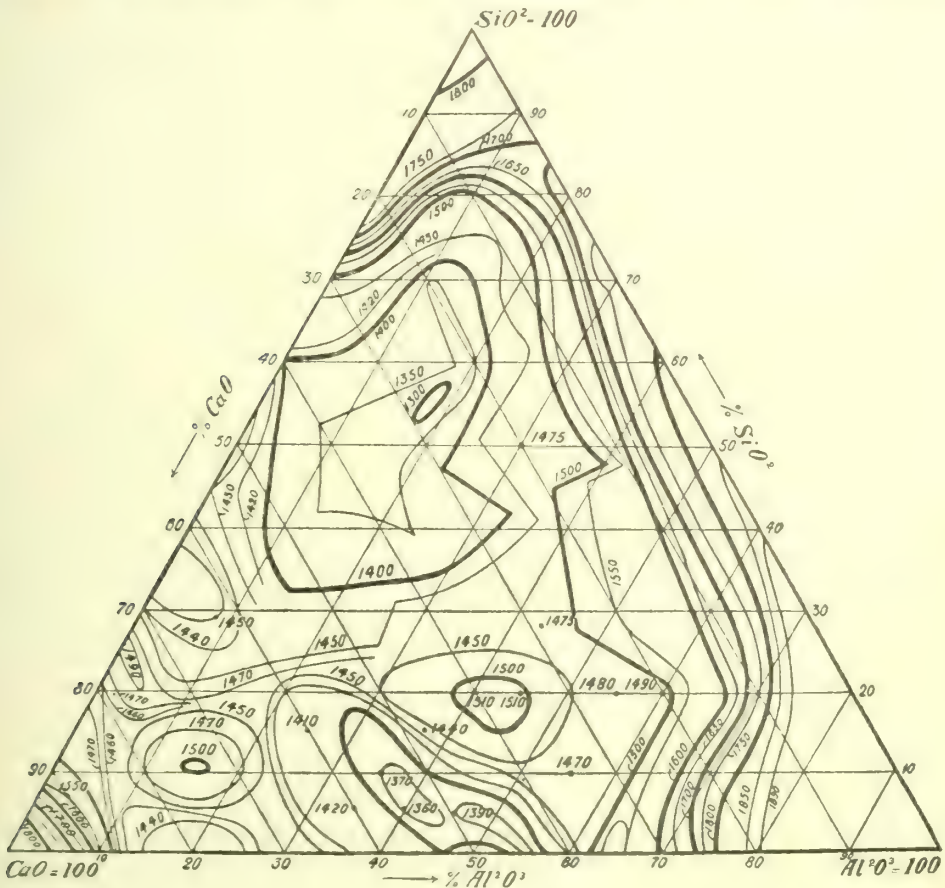


Abb. 162. Schmelzpunkte der Tonerde-Kalksilicate (nach BOUDOUARD).

Anteile eines Stoffes darzustellen, der aus 3 Bestandteilen A , B und C aufgebaut ist. O würde dementsprechend der darstellende Punkt für folgendes Gemisch sein:

Bestandteil $A = Oa\%$ " $B = Ob\%$ " $C = Oc\%$

$$\text{Summe } Oa + Ob + Oc = AB + BC + CA = 100\%.$$

Um bei derartigen Schlacken die Schmelzpunkte zur Darstellung zu bringen, denkt man sich in jedem darstellenden Punkt eine Senkrechte zur Bildebene errichtet, deren Länge proportional der Temperatur gewählt wird. Durch Verbindung aller Endpunkte dieser Senkrechten erhält man eine Fläche im Raum, die aus Tälern und Höhen besteht und etwa das Aussehen einer Reliefkarte besitzt. Ähnlich wie diese werden nun Schnitte parallel zur Grundfläche etwa in Entfernungen von 10 zu 10° gelegt und die Schnittlinien in die Dreiecksebene projiziert. Diese wird dann von geschlossenen Kurven durchzogen, die ein ähnliches Aussehen wie die Höhenlinien auf Landkarten besitzen und im Grund auch dasselbe bedeuten.

Abb. 1302 gibt die Schmelzpunktlinien der Kalk-Tonerde-Kieselsäureschlacke nach den Versuchen von BOUDOUARD wieder.

Da unsere Kenntnisse über die Zustandsdiagramme der Oxydgemische noch sehr mangelhaft sind und andererseits der Einfluß anderer Beimengungen nur lückenhaft bekannt ist, hat man für die Zwecke des Hüttenwesens empirische Einteilungen geschaffen, nach denen man die Schmelzbarkeit bzw. die Anwendbarkeit der Schlacken zu beurteilen vermag. Man pflegt dieselben einzuteilen in:

1. Silicateschlacken (kieselsäurereich), die hauptsächlich beim Hochofenprozeß angewendet werden;

2. Phosphatschlacken, in welchen die Kieselsäure zum Teil durch Phosphorsäure ersetzt ist. Hauptsächlich angewendet beim Thomasverfahren;

3. Oxydschlacken, bei denen an Stelle der Kieselsäure Eisen- und Manganoxyde treten. Solche Schlacken werden bei Erzfrischverfahren u. s. w. angewendet;

Die Beurteilung der Schmelzbarkeit und chemischen Wirksamkeit der Schlacken wird auf Grund des sog. Silicierungsgrades vorgenommen. Unter Silicierungsgrad oder Silicierungsstufe versteht man das Verhältnis des an Säure gebundenen Sauerstoffs zu dem an Basen gebundenen Sauerstoff. Als Beispiel sei die Silicierungsstufe einer Schlacke berechnet.

Bestandteil	Zusammensetzung in Gew.-%	Basensauerstoff	Säurensauerstoff
SiO_2	31,72	—	16,91
Al_2O_3	13,07	6,15	—
CaO	46,47	13,27	—
MgO	2,00	0,81	—
MnO	1,70	0,38	—
FeO	1,09	0,24	—
Summe	96,05	20,85	16,91

Die Summe der an Basen gebundenen Sauerstoffmenge beträgt demnach 20,85%, die an Säure gebundene 16,91%; die Silicierungsstufe berechnet sich zu $16,91 : 20,85 = 0,81$. Im Hinblick auf die Silicierungsstufe spricht man bei den Schlacken von Monosilicaten, Sesquisilicaten, Bisilicaten, Trisilicaten u. dgl. Bei diesen verschiedenen Stufen beträgt das Verhältnis des Säurensauerstoffs zum Basensauerstoff 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3 u. s. w.

Beispiele für die Zusammensetzungen von Schlacken sind bei den einzelnen hüttenmännischen Prozessen gegeben.

IV. Die Rohstoffe zur Eisengewinnung.

Gediegenes Eisen kommt in der Natur nur selten vor, u. zw. in Form von Einsprengungen in Basalt (NORDENSKJÖLD, C. r. 116, 677) und in Form von Meteoriten. In beiden Fällen handelt es sich um Legierungen des Eisens, u. zw. um Roheisen mit etwa 4% C bei den Basalteinsprenglingen und um Eisen-Nickellegierungen bei den Meteoriten. Letztere sind meist aus Mineralien aufgebaut, insbesondere Kamazit, Plessit und Tănit. Die beiden ersteren pflegt man als feste Lösungen von Eisen und Nickel anzusehen, letzteren als ein Eutektikum aus beiden. Außer diesen wesentlichen Bestandteilen enthält das Meteoreisen Troilit (Schwefeleisen),

Schreibersit (Phosphoreisen) und Oxydgemische (COHEN, Meteoritenkunde, Stuttgart 1894). Nennenswerte technische Bedeutung kommt keinem der Vorkommen von gediegenem Eisen zu.

1. Die Eisenerze. Die Möglichkeit der Verhüttung eines Eisenerzes ist zunächst von seinem Eisengehalt abhängig. Je weniger Eisen in dem Material enthalten ist und je mehr Verunreinigungen darin vorkommen, umso mehr Schlacke muß gebildet und geschmolzen werden, umso höher wird also auch der Brennstoffverbrauch sein. Nach dem augenblicklichen Stand der Technik dürften etwa 28% Fe das Minimum des Eisengehalts eines Erzes sein, wenn seine alleinige Verhüttung noch wirtschaftlich sein soll. Weiterhin wird die Verwendbarkeit eines Erzes bedingt durch das gleichzeitige Vorkommen schädlicher Verunreinigungen, unter denen arsenhaltige besonders ungünstig sind. Aus diesem Grund kommt es vor, daß eisenreiche Eisenminerale für die Eisendarstellung zurzeit nicht geeignet sind. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß später, wenn die technischen Verfahren zur Eisendarstellung sich weiter vervollkommen haben, auch diese Fremdkörper bei der weiteren Verarbeitung des Erzes unschädlich gemacht werden können und das betreffende Erzvorkommen hierdurch für die Eisenindustrie wertvoll wird. Ein durch die Vervollkommenung der hüttenmännischen Verfahren wertvoll gewordenes Erzlager ist das im lothringisch-luxemburgischen Gebiet. Hier lagern mächtige Mengen von Brauneisenstein mit hohem Phosphorgehalt, die sog. Minette. Solange es nicht ohne große Schwierigkeiten möglich war, den Phosphorgehalt der Erze unschädlich zu machen, war der Wert dieser Lager nur sehr beschränkt. Jedoch ist infolge der Erfindung des basischen Bessemerprozesses durch THOMAS die Abscheidung des Phosphors gelungen, und seither hat sich dort eines der gewaltigsten Industriezentren der Welt entwickelt.

Die regelmäßigen Begleiter der Eisenerze sind: Kieselsäure, Kalk, Tonerde, Magnesia, Manganoxydul, Kohlensäure, Wasser, ferner Phosphorsäure, Schwefel, seltener Titan, Chrom und Vanadin. Ist die Kieselsäure im Überschuß vorhanden, so bezeichnet man das Erz als sauer, sind die basischen Oxyde im Überschuß, so bezeichnet man es als basisches Erz. Wenn dagegen die verschiedenen Oxyde in einem derartigen Verhältnis vertreten sind, daß das Verschmelzen ohne weiteres erfolgen kann, so bezeichnet man das betreffende Erz als selbstgehend.

Die physikalische Beschaffenheit des Erzes ist für seine Verhüttbarkeit ebenfalls von großem Einfluß. Poröse Erze sind dem reduzierenden Einfluß der Ofengase leichter zugänglich und gestatten im allgemeinen die Reduktion des Metalls unter günstigeren Bedingungen, d. h. unter Anwendung geringerer Brennstoffmengen als dichte Erze. Ist das Erz jedoch so porös, daß es beim Transport zu Pulver zerfällt, so ist seine Verwendbarkeit zur Roheisendarstellung beschränkt. Ein großer Teil des Erzes wird bei dem Reduktionsprozeß mit den Ofengasen fortgerissen, wodurch Verluste entstehen, während das zurückbleibende pulverförmige Material den Ofen verstopft und dem Durchgang der Gase Schwierigkeiten macht. Die Zugänglichkeit der Lagerstätte, die Ausdehnung des Erzlagers, der Preis des Erzes u. s. w. sind ebenso viele Faktoren, welche für die Verhüttungsmöglichkeit eines Eisenerzlagers von Bedeutung sind.

Nachstehend sind die wichtigsten Eisenerze in der Reihenfolge ihres theoretischen Eisengehalts aufgeführt:

Magneteisenstein, Fe_3O_4 ($Fe = 72,4\%$). Eisengehalt der Erze meist 45–70%. Als wichtigste Verunreinigungen sind zu nennen: Phosphor (0,02–3% und darüber) und Schwefel. Ist letzterer hoch, so muß das Erz durch Rösten von der Hauptmenge befreit werden.

Roteisenstein, Fe_2O_3 ($Fe = 70\%$). Eisengehalt der Erze zwischen 40–60%. Andere Bezeichnungen für dieses Erz sind: Eisenglanz, Eisenglimmer, roter Glaskopf, Blutstein, Bluterz, Hämatit.

Brauneisenerze, $2Fe_2O_3, 3H_2O$ ($Fe = 60\%$). Der Eisengehalt der technisch verwendeten Brauneisenerze schwankt zwischen 28 und 45% Fe . Die Arten des Vorkommens sind verschieden. Man unterscheidet braunen Glaskopf, gewöhnlichen Brauneisenstein, Bohmerze, sog. oolithische Erze oder Minette, Rasenerze, Wiesenerze, See-Erze u. dgl. Meist sind die Brauneisensteine phosphorhaltig. Das wichtigste Vorkommen ist dasjenige der Minette im lothringisch-luxemburgischen Gebiet.

Spat Eisenstein, $FeCO_3$ ($Fe = 48,4\%$); Eisengehalt der Erze im ungerösteten Zustand 25–40%. Der Spateisenstein hat die Eigenschaft, an der Luft zu verwittern und durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen. Der ursprünglich gelblichweiße Spateisenstein nimmt hierdurch eine braune bis blauschwarze Färbung an, man bezeichnet ihn dann auch als Braunerz, Blauerz, reifer Spat u. dgl. Meist ist der Spateisenstein phosphorarm, kalkreich, manganreich sowie etwas kupferhaltig.

Gewisse Spateisensteine weisen einen hohen Tongehalt auf, in diesem Fall bezeichnet man das Vorkommen als Toneisenstein oder Sphärosiderit. In England gibt es einige Vorkommen von Toneisenstein im Steinkohlengebirge, die mit Kohle durchsetzt sind und Kohleneisensteine genannt werden.

Eisenhaltige Nebenprodukte. Außer den eigentlichen Eisenerzen werden eisenhaltige Abfälle, Schlacken u. dgl. zur Gewinnung ihres Eisengehalts verwertet. Hierunter sind in erster Linie die eisenreichen Schlacken der Frischprozesse und Schweißöfen zu nennen. In manchen Gegenden finden sich noch alte Halden von Rennfeuerschlacken mit sehr hohem Eisengehalt, die heutzutage mit Erfolg ausgenutzt werden können.

Als Nebenprodukte der chemischen Industrie, welche in der Eisenindustrie Verwendung finden, sind die Kiesabbrände (Purpurerze) zu nennen. Der Eisengehalt beträgt meistens 58–65%, der Phosphorgehalt meist unter 0,02%, der Schwefel allerdings bis 6%. Auch Kupfer, Zink, Magnesia sind in gewissen Mengen vorhanden. Ferner verwertet man die Rückstände der Anilinherstellung (vgl. Bd. I, 437).

2. Die Manganerze. In der Eisenindustrie werden verhältnismäßig große Mengen von Manganerzen verhüttet, da die meisten Eisenerze nicht genügend Mangan enthalten, um dem erzeugten Eisen den gewünschten Mangan Gehalt zu erteilen. Die wichtigsten Manganerze sind:

Manganspate, $MnCO_3$. Dieses Mineral ist verhältnismäßig selten und wird nur in geröstetem Zustand angewendet. Manganite, dies sind Manganoxydhydrate von der Formel $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, ebenfalls sehr selten; Braunsteine, MnO_2 .

In nachstehender Tabelle (S. 364, 365) sind nach Angabe der „Hütte“, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, typische Analysen von Eisenerzen, Manganerzen und Zuschlägen zusammengestellt.

Vorbereitung der Erze.

Zur Verhüttung der Eisenerze ist eine gewisse Stückgröße notwendig. Je kleiner die einzelnen Stücke sind, desto besser ist die Wärmeübertragung. Dagegen wird der Durchgang der Gase umsomehr erschwert, je feiner das Material ist. Die Stückgröße der Erze muß mit der Höhe des Ofens in Zusammenhang

gebracht werden. Größere Öfen sind weniger empfindlich, wenn die Stückgröße ungleichmäßig ist, während bei kleineren Öfen stückige Erze zerkleinert werden müssen. Für jeden Betrieb sind mulmige Erze ungünstig, da sie den Ofen leicht verstopfen. Manche Erze müssen vor der Verarbeitung geröstet werden. Unter Rösten versteht man eine Erhitzung der Erze unter Luftzutritt bis zu einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des betreffenden Erzes nicht erreicht. Der Zweck des Röstens kann verschieden sein. Gewisse Erze sind in dem Zustand, in welchem sie aufgefunden werden, außerordentlich dicht, wie gewisse Magnet-eisensteine. Infolgedessen haben die reduzierenden Gase nur sehr schwer Zugang zu dem Innern des Erzes, und man pflegt derartige Materialien durch einmaliges Erhitzen aufzulockern. Durch Erhitzen auf Rotglut werden diese Erze von feinen Rissen durchzogen, durch welche die Gase im Innern treiben können. Ein weiterer Grund für das Rösten der Erze kann das Austreiben flüchtiger Bestandteile sein. So ist beispielsweise der rohe Spateisenstein, das Eisencarbonat sehr dicht und schwer reduzierbar. Wird jedoch der Spateisenstein auf eine oberhalb 900° liegende Temperatur erhitzt, so zerlegt er sich nach der Gleichung $FeCO_3 = FeO + CO_2$. Hat bei dieser Reaktion der Sauerstoff der Luft genügend Zutritt, so oxydiert sich das FeO nach der Gleichung $2FeO + O = Fe_2O_3$. Diese höhere Oxydation erscheint auf den ersten Blick ungünstig zu sein, weil der aufgenommene Sauerstoff später wieder reduziert werden muß. Indessen lehrt die Erfahrung, daß das Eisenoxyd im allgemeinen leichter reduzierbar ist als das Eisenoxydul (s. Kapitel Hochofenprozeß), so daß der Brennstoffverbrauch durch diese höhere Oxydation im allgemeinen nicht in Betracht kommt. Ein weiterer Grund, die Erze zu rösten, besteht in der Zerlegung der Schwefelmetalle. Gewisse Magneteisensteine enthalten einen hohen Schwefelkiesgehalt, welcher durch das Rösten zum größten Teil ausgetrieben werden kann. Ein Teil des Schwefels oxydiert sich hierbei zu Sulfat und wird durch Auslaugen entfernt. Ist das zu gewinnende Erz magnetisch und stark mit unmagnetischen Verunreinigungen durchsetzt, so läßt sich nach vorheriger Zerkleinerung eine magnetische Aufbereitung vornehmen.

Brikettieren und Agglomerieren von Eisenerzen und Gichtstaub. Die Verhüttung feinkörniger Erze, die in vielen Fällen aus wirtschaftlichen Gründen notwendig wurde, hatte für den Hochofenbetrieb mancherlei Nachteile im Gefolge, deren Wirkung mit der Vergrößerung der Ofenleistung und Erhöhung der Wind-pressung noch mehr in die Erscheinung trat. Erschwerte Ofenführung, vermehrte Gichtstaubmengen und Erzverluste, Schwierigkeiten und Kosten der Gasreinigung für den Kraftgasbetrieb, das alles waren Gründe, die eine Überführung der mulmigen Erze in Stückform wünschenswert erscheinen ließen, und mit den Feinerzen kam dann auch der Gichtstaub zur Verarbeitung.

Die Verfahren zur Verstückung der feinkörnigen Materialien können nach SORGE und WEISKOPF unterschieden werden in Brikettierungsverfahren und Sinterungsverfahren. Bei dem Brikettieren wird das zu verarbeitende Material mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln einem hohen Druck ausgesetzt und nach einer gewissen Trockenzeit dem Ofen zugeführt. Zur Sinterung dagegen wird das Feinerz auf hohe Temperatur erhitzt, so daß sich teigige Kuchen bilden, die man erstarren läßt und zerschlägt.

Die bekanntesten Verfahren sind folgende:

Brikettieren. Man unterscheidet Verfahren mit Zusatz von anorganischen oder organischen Bindemitteln und solche, die durch Anwendung von hohem Druck arbeiten (RONAY-Verfahren).

	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Rück- stand	CaO	MgO
Ungeröstet.						Spat-eisen-
Siegerländer (Struthütten)	38,9	0,22	—	—	0,7	0,5
Steirischer Erzberg	38,9	8,2	2,1	—	3,1	2,9
Röstspat.						
Siegerland, Jahresdurchschnitt	43,9	10,6	3,5	—	0,8	5,5
Steiermark, Erzberg	44,6	—	—	16,7	—	—
Sphärosiderit aus Yorkshire	28,8	19,1	7,4	—	2,9	2,3
Toneisenstein aus Cleveland	28,9	10,2	7,0	—	6,6	3,7
Kohleneisenstein aus Staffordshire	36,2	1,9	1,2	—	2,4	1,4
Deutschland.						Roteisen-
Aus Wetzlar	51,7	23,2	—	—	1,4	—
Italien.						
Elba (Eisenglanz)	63,0	6,0	3,5	—	0,2	0,3
Griechenland.						
Thebeserz	52,3	6,4	—	—	0,6	—
Rußland.						
Krivoi-Rog	58,9	7,9	4,6	—	0,2	0,2
Nordamerika.						
Mesabi (Oberer See)	55,0	4,0	1,8	—	0,5	—
Deutschland.						Brauneisen-
Brauneisenerz von der Lahn	40,6	—	4,4	12,8	2,0	—
Hüggel bei Osnabrück	37,0	15,2	3,3	—	8,6	—
Spanien.						
Bilbao	47,2	—	0,9	13,5	0,3	0,2
Schwedisches See-Erz	46,0	7,1	5,1	—	0,8	0,2
						Raseneisenerze
Kieselige Minette aus Esch	35,1	—	5,9	12,8	5,4	0,8
Kalkige " " " "	23,7	—	3,8	6,9	20,9	0,5
Schweden.						Magneteisen-
Grängesberg	59,9–62,6	4,0–5,9	0,77	—	4,38	1,7
Gellivara (Lappland)	61,3–67,3	2,9–7,0	1,1–2,2	—	1,4–2,3	0,4–1,3
Kirunavara (Lappland)	60,8–69,8	1,5–2,2	0,0–0,5	—	0,8–5,5	0,3–0,9
Österreich-Ungarn.						
Reschitza	63,7	6,6	0,3	—	1,1	—
Purpurerz (Purpleore) aus Rio-Tinto-Kiesen gewonnen	61,6	6,6	3,3	—	0,3	0,2
Rennschlacke	45,3	23,4	3,0	—	1,8	0,6
Frischfeuerschlacke (Frankreich)	57,0	14,0	10,5	—	0,3	1,3
Belgische Puddelschlacke	55,5	11,0		—	0,5	
Martinschlacke	16,8			18,3	40,7	
Schweißschlacke	52,2			28,4		
Walzsinter	64,3			11,5		
Konverterauswurf	29,6	6,1			36,3	
Rückstände bei der Anilinherstellung	48,0	—	—	3,5	—	—
Fernie bei Gießen	23,0	25,0		—	1,0	
Poti im Kaukasus	1,4	12,0		—	Spur	
Indisches Manganerz (Gosalpur)	1,41	3,27	—	—	—	—
Griechisches Manganerz	30,2	7,2	0,6	—	4,9	0,8
						Zu-
Kalkstein von der Lahn	—	—	1,0	2,3	55,5	—
Belgische Phosphatkreide	0,9	0,8	—	—	57,4	—

einiger Eisenerze.

Mn	P	S	Cu	Zn	Pb	CO ₂	Glüh- verlust	Feuch- tigkeit	Bemerkungen
erze.									
9,2 2,1	Spur 0,017	0,03 Spur	0,03 Spur	-	--	-	27,6	--	Bei 100° getrocknet.
7,7 2,8	0,022	Spur	Spur	-	-	-	2,4	8,1	" " "
stein und Kohleneisensteine.									
0,74 0,70	0,21 0,50	0,10 0,10	-	-	-	25,4 22,0		2,1 11,0	Im feuchten Zustand. "
2,0	0,29	0,18	-	-	Kohle 10,5	30,8	-	1,5	"
erze.					Pb				
-	0,2	Spur	-	-	-	-	1,2		Bei 100° getrocknet.
0,05	0,01	0,17	-	-	-	-			"
-	0,016	1,97	0,31	0,18	0,11	-	Cr 2,51	Ni 0,25	{ Vielfach As-haltig. Bei 100° getrocknet.
0,2	0,03	0,03	-	-	-	-			{ Mit Magnet Eisenstein vermischt.
0,6	0,04—0,08	0,01	-	-	-	-	Glüh- verlust 5,0	Feuch- tigkeit 10,0	{ Im feuchten Zustand. Mit Magnet Eisenstein vermischt.
erze.									
1,2 2,0	0,4 0,03	0,1 0,09	-	0,6	-	-	7,6	12,0	Im feuchten Zustand. Bei 100° getrocknet.
1,0	0,03	0,07	-	-	-	-	10,0	6,7	Im feuchten Zustand.
und See-Erze.									
2,7	0,5	Spur	-	-	-	-	16,2		Bei 100° getrocknet.
oolithische Eisenerze.									
0,35 0,29	0,77 0,50	-	-	-	-	-	12,7 23,8	9,6 9,0	Im feuchten Zustand. "
erze.									
0,15	1,17—1,55	-	-	-	-	-	-	-	{ Bei 100° getrocknet. Das Grängesberger Erz ist immer P-reich.
0,17	0,009—1,14	-	-	-	-	-	-	-	{ Bei 100° getrocknet. Die Klasse A ist P-arm, die Klassen B—E P-reich. Bei 100° getrocknet.
0,16—0,34	0,05—2,3	0,04	-	-	-	-	-	-	{ Etwa 1/10 der Erze sind P-arm, 9/10 P-reich. Bei 100° getrocknet.
0,17	Spur	-	Spur	-	-	-	-	-	
Nebenerzeugnisse bei anderen Verfahren gewonnen.									
0,1 7,6 0,76	0,03 0,97 1,72	0,33 -	0,25	0,10	0,51	-		20,1	Bei 100° getrocknet.
0,5 8,0	4,0 0,66	-	-	-	-	-	-	-	" " "
	0,57 0,40	-	-	-	-	-	-	-	" " "
4,6	4,0	-	-	-	-	-	-	-	" " "
0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	20,0	Im feuchten Zustand.
erze.									
19,5	0,1	-	0,08	-	-	-	-	20,0	Bei 100° getrocknet.
50,0	0,17	-	Spur	-	-	-	-	9,0	{ 3% BaSO ₄ +BaCO ₃ .
54,29	0,16	-	-	-	-	-	-	-	{ Bei 100° getrocknet.
13,3	0,20	-	0,076	1,58	0,07	As 0,012	-	5,2	"
schläge.						CO ₂			
-	5,9	-	-	-	-	41,2	-	-	Bei 100° getrocknet.

A. Verfahren mit Zusatz von Bindemitteln.

a) Bindemittel anorganischen Ursprungs werden bei folgenden Verfahren benutzt:

Quarzmehl-Kalk-Verfahren. — Chlormagnesium-Verfahren von SCHUMACHER. Gichtstaub, der selbst hydraulische Bindemittel enthält, wird zur Verstärkung der Wirkung mit 1,5–3% Chlormagnesiumlauge versetzt, mit etwas Wasser gemischt und bei 400 *Atm.* zu Ziegeln gepreßt, die 16–24 Stunden an der Luft erkalten.

SKORIA-Verfahren. Bindemittel: 8–10% hochbasische granuliertte Hochofenschlacke. Mäßiger Preßdruck; dann werden die Briketts 8–10 Stunden der Einwirkung von Dampf von 8–10 *Atm.* zur Hydrosilicatbildung ausgesetzt.

Verfahren der DEUTSCHEN BRIKETTIERUNGSGESELLSCHAFT. Bindemittel: Kalk, Zement, Trachyt. Abbinden an der Luft unter Vermittlung der natürlichen Kohlensäure.

Verfahren von DAHL (Kalkverfahren). Bindemittel: 8–10% Kalkhydrat und 1% gemahlener Hochofenschlacke. Preßdruck 200–400 *Atm.* Mehrwöchiges Lagern der Ziegel an der Luft.

Verfahren der HASPER EISEN- UND STAHLWERKE. Bindemittel: Gichtstaubschlamm mit 6% Gips.

b) Bindemittel organischen Ursprungs gelangen bei folgenden Verfahren zur Anwendung:

Zellpechverfahren. Bindemittel: 4½% Zellpech aus den Abfalläugen der Cellulosefabriken. Preßdruck 500 *Atm.* Direkt verwendungsfähig. Zum Transport müssen Briketts durch Brennen oder Zusatz von Salzen wetterbeständig gemacht werden.

Neues CRUSIUS-Verfahren. Bindemittel: Teer, dem Wasser, Leicht- und Schweröle entzogen sind, um die Bindekraft zu erhöhen.

B. Verfahren ohne Zusatz von Bindemitteln.

Agglomerieren bzw. Sintern. Hierzu dienen nachstehende Apparate:

Kanalöfen (GRÖNDAL-Verfahren). Ohne Bindemittel geformte Ziegel werden in Kanalöfen zum Sintern erhitzt, wodurch sich Eisenoxydkristalle bilden, die aneinander haften.

Drehrohröfen. Erze werden an dem einen Ende eines rotierenden, schwach geneigten, liegenden Zylinders aufgegeben, an dessen anderem Ende sich eine Kohlenstaubfeuerung befindet, die eine Temperatur von 1200–1400° erzeugt. Es bildet sich ein Brei, der langsam erstarrt und zerschlagen wird. DELLWICK-FLEISCHER benutzt zum Heizen des Drehrohrrofens eine Wasserstoffflamme und verhindert dadurch eine Verunreinigung des Erzeugnisses.

Konverter (Verfahren der METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT). In einem Gefäß, dessen Boden zum Einblasen von Luft aus 20 mm starkem gelochten Blech besteht, wird ein Gemisch von Erz, Gichtstaub und Kokslein zum Sintern gebracht.

DWIGHT und LLOYD-Verfahren. Ähnlich der Konvertersinterung, jedoch kontinuierlich arbeitend, indem Material auf einem Transportband erhitzt wird, das aus durchlöchernten eisernen Platten besteht, durch die der Wind hindurchbläst.

GREENAWALT-Verfahren. Erz wird mit Kohlestückchen in flachen Pfannen gemischt, die von oben durch Ölbrenner erhitzt werden.

WEST-Verfahren. Wie vorstehend, aber Ofen mit beweglichem Boden.

Die Erzeugnisse der beschriebenen Verfahren müssen den Anforderungen entsprechen, die im Hochofen an sie gestellt werden. Damit ein Zerfallen der Briketts vermieden wird, sollen sie einen Druck von 60 *kg/qcm* aushalten und einen Fall aus 3–4 m Höhe ertragen. Ferner müssen die Briketts wetterbeständig, hitzebeständig und porös sein. Bei 150°, der Austrittstemperatur der feuchten Gichtgase, müssen sie der Einwirkung heißen Wasserdampfes widerstehen. Als wirtschaftlich gelten die Verfahren für deutsche Verhältnisse nur, wenn der Preis der Brikettierung 3 M. für die Tonne Erz nicht übersteigt.

3. Die Zuschläge. Zur Durchführung der verschiedenen metallurgischen Prozesse sind gewisse Zusätze erforderlich, die nicht wegen ihres Eisengehalts, sondern wegen anderer chemischer Wirkungen in Anwendung kommen. Der Zweck dieser sog. Zuschläge ist die Bildung einer flüssigen Schlacke, die nicht nur die

oolithischen Kalkstein. Der Gehalt an CaCO_3 soll möglichst hoch Dolomit, $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, nur ausnahmsweise als Zuschlag benutzt zusammengesetzter Kalkstein nicht zu haben ist. Infolge des hohen macht er die Schlacke strengflüssiger als magnesiafreier Kalkstein.

4. Die Brennstoffe. Im Hüttenbetrieb werden im natürlichen verwendet:

- a) In fester Form: Steinkohle und Anthrazit, Braunkohle,
- b) in flüssiger Form: Rohöl;
- c) in gasförmiger Form: Natur- oder Erdgas.

Steinkohlen sind infolge ihrer weiten Verbreitung der wichtigste. Sie werden entweder direkt unter Dampfkesseln und in Öfen auf hohen Temperaturen verfeuert oder dienen als Ausgangsmaterial für die Koks, Generatorgas, Teeröl etc. Über Zusammensetzung verschiedener und ihre Heizwerte s. Bd. III, 74 sowie Steinkohlen. Etwa die Hälfte der geförderten Steinkohlen wird von der Eisen- und Stahlindustrie verbraucht. mit hohem C-Gehalt und geringem Prozentsatz flüchtiger Bestandteile. Eigenschaften dem Koks ähnelt, wird in Amerika und auch in Deutschland mit Koks, für den Betrieb des Hochofens verwendet. Braunkohlen sind durchweg weicher und haben einen geringeren Heizwert als Steinkohlen. ihrer großen Verbreitung haben sie für Deutschland besondere Bedeutung, nachdem man die mechanischen Eigenschaften durch Brikettieren der staubförmigen Kohlen verbessert hat. Durch Vergasung von Braunkohlen haben sich viele Stahlwerke im rheinisch-westfälischen Bezirk vom Koks unabhängig machen können. Torf (s. d.) ist wegen seiner geringen Heizwerte und des hohen Wassergehalts für metallurgische Zwecke wenig geeignet. kann er durch Vergasung zur Krafterzeugung in der Gasmaschine verwendet werden. Holz, dessen Vorhandensein den Anlaß zur Begründung der verbrauchenden Industrien gegeben hat, ist heute nur noch in Holzrußlands und Schwedens von Bedeutung, wo Spezial-Roheisen geblasen wird. Rohöle (s. Erdöl) dienen im Kaukasus, in Galizien zur Heizung metallurgischer Öfen. In Gegenden, wo brennbare Gase durch Quellen strömen, werden diese Natur- oder Erdgase (s. d.) in geeigneten Anlagen gewonnen. gemacht. Der Reichtum Nordamerikas an Naturgas ist eine Ursache des Aufschwungs, welchen die Hüttenindustrie in dem Pittsburger und anderen reichen Bezirken genommen hat.

Natürliche feste Brennstoffe werden in vielen Fällen durch gasförmige in künstliche Brennstoffe übergeführt, die für den Verwendungszweck geeignet sind. Dabei Koks, Teer, Teeröl und Gase verschiedener Art gewonnen.

Bei den Eisenhüttenbetrieben kommen von flüssigen Brennstoffen im wesentlichen nur Teer und seit einigen Jahren Teeröl in Frage, die sich bei der Beheizung von kleineren Schmelz- und Tiegelöfen bewährt haben. Bedingung für ein gutes Arbeiten der Teerölbrenner ist eine innige Mischung von Brennstoff und Verbrennungsluft.

Von den gebräuchlichen gasförmigen Brennstoffen sind zu erwähnen: Generatorgas, Wassergas, Hochofengichtgas (s. d. unten), Kraftgas und Leuchtgas (s. d.). Die Vorzüge der Gasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung mit festen Heizstoffen bestehen zunächst in der Möglichkeit, die Verbrennung mit einem sehr geringen Luftüberschuß durchführen zu können. Ferner können die Gase vor ihrer Verwendung vorgewärmt werden, wodurch eine verbesserte Wärmeausnutzung erzielt wird. Die Vereinigung der Wärmeerzeugung an eine Stelle und die Zentralisierung von Kohlezufuhr und Aschenabfuhr in der Gaserzeugeranlage sind weitere Vorteile, die für die Gasfeuerung sprechen.

Über die Zusammensetzung der verschiedenen Gasarten gibt nachstehende Tafel Aufschluß:

	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	N %	Heizwert W. E.
Generatorgas	3–6	25–30	10–12	2–3	50–58	1100–1300
Hochofengichtgas	7–15	22–32	2	–	59–61	600–965
Koksofengas	2–3	5–6	44–52	30–37	4–9	5000–6000

Über die Verwendung der Gase ist zu bemerken, daß früher Generatorgas zur Beheizung von Martinöfen, Schweißöfen u. dgl. diente. Das Gas der Koksöfen wurde zum Teil zur Eigenbeheizung benutzt, zum Teil unter Dampfkesseln verbrannt. Hochofengas war Heizstoff für Winderhitzer und Kessel; ein großer Teil wurde in der Gasmaschine in Kraft umgesetzt. In der neuzeitlichen Gaswirtschaft ist das Bestreben vorherrschend, die heizkräftigen Gase an denjenigen Stellen zu verwenden, wo die höchste Leistung verlangt wird. Das geringwertige Gichtgas z. B. leitet man unter die Koksöfen und macht dadurch das wertvollere Koksofengas für den Martinofen frei, der höhere Temperaturen erfordert. Auch Mischungen der verschiedenen Gasarten können vorteilhaft sein. Stahlwerke ohne Koks- und Hochöfen gehen dazu über, Generatorgaszentralen zu bauen, bei denen als Nebenprodukte Teer und Ammoniak gewonnen werden, und das abgekühlte und gereinigte Gas von der Zentrale aus den Verbrauchsstellen zur Wärme- und Arbeitsleistung zugeteilt wird.

5. Die feuerfesten Steine. Die beim Ofenbau meist benutzten Steinsorten sind Schamotte- und Dinassteine. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen ist im ersten Fall durch den Gehalt an Tonerde, bei den Dinassteinen dagegen durch den Kieselsäuregehalt bedingt. Infolgedessen spricht man häufig auch von basischen und sauren Steinen, obwohl der Ausdruck basische Steine nur für diejenigen Sorten Verwendung finden sollte, die hauptsächlich aus CaO , MgO oder einem Gemisch beider bestehen. Der Tonerdegehalt der gebräuchlichen Schamottesteine liegt zwischen 26 und 45 % Al_2O_3 ; das Maß der Feuerfestigkeit wird durch Segerkegel bestimmt. Bei einem Schmelzpt. von Segerkegel (S. K.) 26–30 nennt man die Steine feuerfest, bei S. K. 30–36 hoch feuerfest. Zur Herstellung der Steine (s. auch Tonwaren) werden Roh- oder Bindeton von der erforderlichen Bildsamkeit und gebrannter Ton gemischt, welcher letzterer das Skelet des Steines darstellt. Nach einem langsamen Trockenprozeß werden die Steine in einem Kammerofen gebrannt.

Bei der Herstellung der Dinassteine dient ein Zusatz von 1–2% CaO in Form von Kalkmilch als Bindemittel für den völlig unbildsamen Quarz oder Quarzit. Die gebrannten Steine besitzen einen SiO_2 -Gehalt bis zu 99%.

In der Hitze verhalten sich die beiden Steinsorten verschieden, indem Schamottesteine schwinden, Dinassteine dagegen wachsen, d. h. sich ausdehnen. Hierauf ist bei der Ausführung des Mauerwerks Rücksicht zu nehmen.

Außer den besprochenen Steinsorten finden beim Hochofenbau Kohlenstoffsteine Verwendung, die aus Kokspulver und einem Teerzusatz von 20% hergestellt und unter Luftabschluß gebrannt werden. Ihre Anwendung ist auf diejenigen Stellen des Ofens (Rast und Gestell) beschränkt, wo der vollständige Abschluß durch flüssige Metallmassen stattfindet, so daß die Steine nicht verbrennen können.

In denjenigen Betrieben, wo basische Schlacken mit dem Mauerwerk in Berührung treten, werden Dolomit-, Magnesitsteine und sog. Stampfmassen aus Dolomit und Teer angewendet. Ihre Vorbereitung ist den metallurgischen Prozessen anzupassen und findet bei diesen (vgl. S. 381) eingehendere Besprechung.

V. Verfahren zur Darstellung des Roheisens.

Die zur Erblasung des Eisens dienenden Eisenerze sind Sauerstoffverbindungen des Eisens und müssen zur Abscheidung des letzteren einem Reduktionsvorgang unterworfen werden. Als Reduktionsmittel dient Kohlenstoff. Bei früheren Verfahren (vgl. Rennfeuerprozeß S. 471) bediente man sich der Holzkohle, u. zw. unter Anwendung einer so niedrigen Temperatur, daß das erzeugte Eisen nur geringe Mengen von Kohlenstoff aufnehmen konnte und in Form eines Klumpens (Luppe) von schmiedbarem Eisen dem Ofen entnommen und ausgeschmiedet wurde. Diesem Vorteil der direkten Gewinnung von schmiedbarem Eisen aus den Erzen stand jedoch der Nachteil gegenüber, daß nur ein Teil des Eisens aus dem Erz zur Abscheidung gelangte und der Rest in der Schlacke verloren ging. Wie die Analysenbeispiele auf S. 364 zeigen, ist der Eisengehalt alter Rennfeuerschlacken höher als derjenige mancher heutzutage benutzter Eisenerze. Die Rennfeuer eigneten sich ihrem ganzen Wesen nach nur zur Erzeugung geringer Mengen von Eisen. Sobald die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Eisenhütten stiegen und die Beschaffenheit der Eisenerze sich ungünstiger gestaltete, mußte eine vollständigere Ausnutzung der letzteren stattfinden, was nur durch Anwendung höherer Temperaturen möglich war. Hierdurch aber nahm das Eisen größere Kohlenstoffmengen auf und wurde in flüssiger Form als Roheisen gewonnen. Außer dem Kohlenstoff gingen noch andere Fremdkörper in das Roheisen über, insbesondere Silicium, Mangan, Phosphor und besonders nach Einführung des Steinkohlenkokes an Stelle der Holzkohle Schwefel. Um schmiedbares Eisen zu gewinnen, wird das Roheisen von seinen Fremdkörpern befreit, u. zw. hauptsächlich durch einen Oxydationsprozeß, das sog. Frischen. Zwar ist auch heute noch die direkte Gewinnung von schmiedbarem Eisen aus den Erzen metallurgisch durchführbar; indessen lassen hauptsächlich wirtschaftliche Gründe es zurzeit als zweckmäßig erscheinen, das schmiedbare Eisen indirekt, d. h. durch Frischen von Roheisen zu gewinnen.

Geschichtliches. Die Kenntnis des Eisens reicht bis in die ältesten Zeiten zurück, und es ist bisher nicht gelungen, auch nur annähernd den Zeitpunkt zu ermitteln, der als Ausgangspunkt für die Entwicklung des Eisengewerbes bezeichnet werden könnte. Eine lange Zeit verbreitete Auffassung, der Benutzung des Eisens sei eine Periode der Bronze vorhergegangen, hat Beck in seiner „Geschichte des Eisens“ widerlegt. Wenn die Funde über Gebrauchsgegenstände aus Eisen im allgemeinen jüngeren Datums sind als diejenigen der Bronze, so liegt dies lediglich an dem Umstand, daß das Eisen nach und nach vollständig verrostet und zu Pulver zerfällt, während Kupfer und Bronze der Luft und Feuchtigkeit fast unbegrenzten Widerstand zu bieten vermögen. Zweifellos sind manche

Funde als „Erde“ bezeichnet worden, die in Wirklichkeit in Rost übergegangene Werkzeuge darstellten. Eisenfunde in den Ruinen von Ninive sowie in Ägypten lassen die Erfindung des Eisens auf über 6000 Jahre v. Chr. zurückverlegen.

Dort, wo reine Erze zur Verfügung stehen, ist es ein Leichtes, durch Erhitzen derselben mit einem Überschuß an Holzkohlen in flachen Gruben schmiedbares Eisen zu erzielen (Rennfeuerbetrieb). Dieses primitive Verfahren ist fast allen Völkern bekannt und auch heute noch in entlegenen Gegenden der Erde zu finden. Ihrem ganzen Wesen nach ist diese Art der Eisendarstellung nur für das Kleingewerbe geeignet. Sie fand ihre Existenzmöglichkeit im Innern ausgedehnter Wälder, wo die Zunft der Waldschmiede in Verbindung mit den Köhlern, die ihnen die Holzkohlen zu liefern hatten, jahrhundertlang den Bedarf an Eisen herstellte.

Dem rasch wachsenden Eisenverbrauch konnten jedoch die Waldschmiede mit der Erzeugung nicht folgen. Die Beschaffung der Erze und Holzkohlen wurde immer beschwerlicher, da diese Stoffe aus immer größerer Entfernung herbeigeführt werden mußten, je weiter die Wälder gelichtet wurden. Wollte man die Erzeugung steigern, ohne die Zahl der einzelnen Feuer ins Ungemessene zu erhöhen, so mußte der einzelne Ofen vergrößert werden. Dies scheiterte jedoch an der Schwierigkeit, hinreichende Luftmengen zuzuführen, da die Blasebälge von Menschen oder Tieren angetrieben werden mußten und daher an eine gewisse Höchstleistung gebunden waren. Etwa im 14. Jahrhundert führte man den Antrieb der Gebläsevorrichtungen durch Wasserkraft ein, und damit beginnt eine neue Periode für die Entwicklung der Eisenindustrie. Die Eisenhütten verpflanzten sich aus den Wäldern an die Flüsse, wo sie unter ganz neuen Bedingungen zu arbeiten gezwungen waren. Wohl die einschneidendste Folge dieses Wechsels war das Auftreten des Roheisens. Infolge der höheren Windpressungen stiegen die Ofentemperaturen; das reduzierte Eisen wurde nicht mehr wie bisher in Form eines schmiedbaren Klumpens aus dem Ofen gewonnen, sondern es verließ diesen in flüssiger Form als Roheisen. Dies war nun zunächst ein wenig erfreuliches Ergebnis, denn die Untersuchung des Roheisens ergab bald, daß es die wichtigste Eigenschaft des bisher bekannten Eisens, die Schmiedbarkeit, nicht besaß. Man hielt das Roheisen für ein ungenügend reduziertes „rohes“ Erz und unterwarf es in der Folge einer zweiten Schmelzung, um es zu frischen, d. h. in einem zweiten Schmelzgang in schmiedbares Eisen überzuführen. Dies gelang denn auch, sobald man festgestellt hatte, unter welchen Bedingungen die Umwandlung zu erfolgen hatte. Andererseits hatte man auch gelernt, aus dem im flüssigen Zustand gewonnenen Roheisen Nutzen zu ziehen, indem man es in Formen goß, in denen es erstarrte. Es entwickelte sich hieraus die Eisengießerei. Der nicht zu Gußwaren verarbeitete Teil der Erzeugung wanderte in das Frischfeuer, in dem das Roheisen bei gleichzeitiger Erhitzung durch Holzkohle in schmiedbares Eisen übergeführt wurde. Aus jener Zeit stammt die Zerteilung der Erzeugung des Eisens in die Reduktion der Erze durch den Hochofenprozeß und die Überführung des im Hochofen erzeugten Roheisens in schmiedbares Eisen durch den Frischprozeß.

Nach der Erfindung der Dampfmaschine und dem damit zusammenhängenden, sprunghaft gesteigerten Eisenbedarf erlitt gegen Mitte des 18. Jahrhunderts die Eisenindustrie eine neue Umwälzung. Die Möglichkeit, mit Hilfe von Maschinen genügend leistungsfähige Öfen zu betreiben, ohne auf die Wasserkraft angewiesen zu sein, veranlaßte die Eisenhütten, sich dort anzusiedeln, wo Steinkohlen in genügender Menge vorhanden waren. Wieder verschoben sich die Mittelpunkte des Eisengewerbes von den Flüssen zu den Kohlenlagern. Man hatte auch für den Hochofenprozeß und eine besondere Art des Frischvorgangs, den Puddelprozeß, mineralische Brennstoffe an Stelle der bis dahin ausschließlich benutzten Holzkohle eingeführt. Beide Neuerungen gingen von England aus, da in diesem Land die lebhafte Entwicklung der Industrie zu einer Schonung der Holzbestände zwang. Noch wurde das schmiedbare Eisen durch unvollkommene Verfahren erzeugt. In dem Frischapparat (Frischfeuer, Puddelofen) genügte die Temperatur nicht, um das von seinen Fremdkörpern befreite Eisen im Schmelzfluß zu erhalten. Es wurde von Schlackeneinschlüssen durchsetztes, sog. Schweiß Eisen in Form von Klumpen (Luppen) aus dem Ofen entfernt und durch wiederholtes Durcharbeiten geschmiedet oder gewalzt. Trotz aller Mühe und sinnreicher Erfindungen gelang es den Hüttenwerken lange Zeit nicht, den Anforderungen der Technik an Qualität und Menge zu genügen. Zwar wurde die Qualitätsfrage gegen Mitte des 19. Jahrhunderts durch die Erfindung des Tiegelstahls durch HUNTSMAN gelöst, doch war dieser Stahl zu teuer, um zur Herstellung von Eisenbahnschienen, Baueisen u. dgl. dienen zu können.

Einen sprunghaften Aufstieg, und damit die dritte Periode, erreichte die Eisenindustrie durch die Erfindungen von BESSEMER und SIMENS. Ersterer wies nach, daß man durch Frischen mit Luft das Eisen von seinen Fremdkörpern befreien kann und daß dabei genügende Wärme frei wird, um das Eisen in flüssigem Zustand zu erhalten. SIMENS erland die Regenerativfeuerung, deren erfolgreiche Anwendung zum Schmelzen von schmiedbarem Eisen den Gebrüdern MARTIN gelang. Infolge der Möglichkeit, das schmiedbare Eisen im flüssigen Zustand zu gewinnen (Fluß Eisen), wobei auf Handarbeit während des Frischvorgangs verzichtet wird, ist die Erzeugungsfähigkeit eines Ofens auf ein Vielfaches der älteren Öfen gestiegen. Außerdem ist infolge der Abwesenheit größerer Schlackenmengen im Material eine wesentliche Verbesserung der Qualität erzielt worden. Nachdem THOMAS den Bessemerprozeß auch für die Verarbeitung von phosphorreichem Roheisen abgeändert hatte, waren zu den nutzbaren Eisenerzen auch diejenigen hinzugegetreten, die früher infolge ihres hohen Phosphorgehalts nur beschränkt anwendbar waren.

Die neueste Entwicklung der Eisenindustrie zeigt das Bestreben, durch immer weitergehende Einführung maschineller Einrichtungen und Vervollkommnung der Öfen die Leistungsfähigkeit der Hüttenwerke zu steigern. Ihren Ausdruck findet diese in der Verminderung der Erzeugungskosten und den besseren Eigenschaften des erzeugten Eisens. Insbesondere wurde durch Einführung elektrischer Öfen die Darstellung derjenigen Stahlsorten erleichtert, die früher ausschließlich dem Tiegelschmelzverfahren entstammten. Mit dem bisher in bezug auf seine Eigenschaften unerreichten Tiegelstahl ist der Elektro Stahl in erfolgreichen Wettbewerb getreten. Die raschen Erfolge auf dem Gebiet der

Qualitätsverbesserung sind nicht zum wenigsten auf den Umstand zurückzuführen, daß die Hüttenwerke sich mehr und mehr wissenschaftlicher Forschungsmethoden bedienen, um ihre Prozesse und deren Erzeugnisse zu untersuchen. Zu der bereits seit Jahrzehnten eingeführten chemischen Untersuchung tritt neuerdings die metallographische mit bestem Erfolg.

1. Prinzip und Theorie des Hochofenprozesses.

Gleichgewichte bei den Hochofenreaktionen. Die in den Erzen enthaltenen Oxyde des Eisens werden durch Kohlenstoff in Schachtöfen, den sog. Hochöfen, reduziert. Der Hochofen wird durch die obere Öffnung, die sog. Gicht, abwechselnd mit Erz und Brennstoff (Koks) angefüllt, während die Luft in den unteren Teil unter Druck eingeführt wird (vgl. Abb. 168, S. 380). In dem Maße, wie der Koks verbrennt, das Erz reduziert und die Beimengungen geschmolzen werden, sinkt die Beschickung nach unten. Die geschmolzenen Massen, Roheisen und Schlacke, sammeln sich im tiefsten Teil des Hochofens an und überschichten sich dort nach Maßgabe ihres *spez. Gew.* In gewissen Zeitabständen werden Roheisen und Schlacke durch besondere Öffnungen abgelassen. Die eingeführte Luft verbrennt den Kohlenstoff, und die entstehenden Gase bewegen sich nach oben, hierbei ihre Eigenwärme an die entgegenkommende Beschickung abgebend, und verlassen den Ofen durch eine besondere Leitung, die sie einer weiteren Verwendung zuführt.

Aus dieser kurzen Darstellung ist zu ersehen, daß abgesehen von anderen Beimengungen die gegenseitige Einwirkung sowie die Veränderlichkeit mit der Temperatur folgender Körper zu untersuchen ist: CO_2 , CO , FeO , Fe_2O_3 , C , O , Fe , N .

Es sei vorweg genommen, daß von allen diesen Stoffen der Stickstoff der einzige ist, der an den Reaktionen nicht teilnimmt und den Hochofen unverändert durchstreicht, ein Umstand, der für gewisse Berechnungen von Bedeutung ist.

Kohlensäure. Erhitzt man reine Kohlensäure hinreichend hoch, so findet wie bei jedem Oxyd eine Spaltung statt:



Sobald eine gewisse Menge Kohlensäure zerlegt ist, tritt ein Gleichgewichtszustand, dem für jede Temperatur eine gewisse Menge von zerlegter Kohlensäure entspricht, ein. Indessen sind unterhalb 1800° nur so geringe Mengen von Kohlensäure gespalten, daß eine Störung technischer Gasreaktionen (Verbrennung) u. dgl. hierdurch nicht erfolgt.

Kohlenoxyd. Erhitzt man reines Kohlenoxyd auf etwa 500° , so beobachtet man nach einiger Zeit, daß sich der Druck vermindert hat und aus dem Kohlenoxyd Kohlensäure entstanden ist:



Es spaltet sich also bei dieser Temperatur das Kohlenoxyd in elementaren Kohlenstoff und Kohlensäure. Umgekehrt ist aber auch bekannt, daß beim Überleiten von Kohlensäure über Kohlenstoff bei höherer Temperatur Kohlenoxyd gebildet wird:

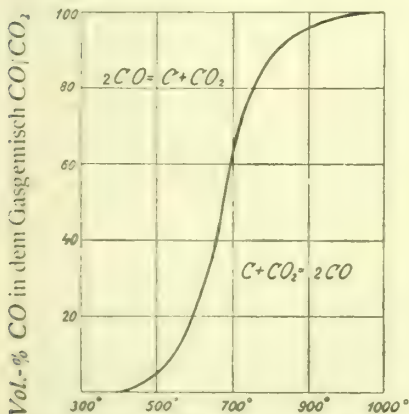
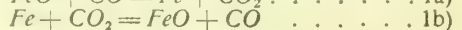
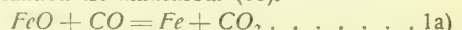


Abb. 163.

Spaltung von Kohlenoxyd.
Gleichgewichtskurve nach
BOUDOUARD.

Die Zerlegung des Kohlenoxyds ist demnach eine umkehrbare Reaktion; sie wurde von BOUDOUARD (*A. ch.* [7] 24, 5), SCHENCK (*Physikalische Chemie der Metalle.* Halle 1909) u. a. in bezug auf ihre Gleichgewichtsverhältnisse untersucht. Erfolgt die Zerlegung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure unter konstantem Druck, so entspricht einer jeden Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung des Gasgemisches, die aus der in Abb. 163 wiedergegebenen BOUDOUARDSchen Gleichgewichtskurve zu ersehen ist. Die Zahlenwerte der Kurven gelten für den Fall, daß die Umsetzungen unter dem Druck einer Atmosphäre erfolgen. Wird der Druck gesteigert, so verändern sich die Werte etwas; doch ist diese Veränderung so gering, daß die für den Hochofenprozeß in Betracht kommenden Drucke nicht von Bedeutung sind. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt nur dann mit einer zur Beobachtung genügenden Geschwindigkeit, wenn sog. Kontaktstoffe, z. B. Nickelpulver, Eisenpulver, Eisenoxyd u. dgl. vorhanden sind.

Eisenoxydul und Kohlenoxyd. Kohlenoxyd und Eisenoxydul können sich nach Gleichung 1a miteinander umsetzen; die Reaktion ist umkehrbar (1b).



Die Gleichgewichtsverhältnisse werden hier sehr verwickelt, indem auch die Reaktionsprodukte CO_2 und CO untereinander reagieren können unter Abscheidung von elementarem Kohlenstoff und Kohlensäure. Weiterhin vermag das Eisen mit Kohlenoxyd Eisencarbid zu bilden und dieses in feste Lösung überzugehen. BAUR und GLAESSNER (*Z. phys. Ch.* 43, 354) sowie SCHENCK und dessen Schüler haben unter verschiedenen Bedingungen die Gleichgewichtsverhältnisse erforscht. Der in Gleichung 1a dargestellte Vorgang der Reduktion von Eisenoxydul durch Kohlenoxyd unter Bildung von Eisen und Kohlensäure wird indirekte Reduktion genannt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenoxyd der Sauerstoffverbindung des Eisens Sauerstoff entzieht und sich selbst zu Kohlensäure oxydiert. Je mehr Kohlensäure gebildet wird, umso vollständiger ist die indirekte Reduktion. In Abb. 164 ist die Gleichgewichtskurve nach den Versuchen von SCHENCK, SEMILLER und FALCKE (*B.* 40, 1708) wiedergegeben. Der Verlauf der Kurve läßt erkennen, daß mit wachsender Temperatur die Kohlensäure abnimmt; dies besagt, daß umso weniger Kohlenoxyd zur indirekten Reduktion nutzbar gemacht werden kann, je höher die Temperatur ist.

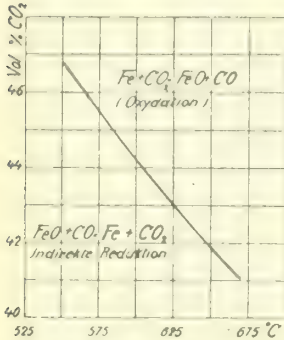


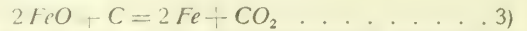
Abb. 164.
Indirekte Reduktion.
Gleichgewichtskurve nach
SCHENCK, SEMILLER und
FALCKE.

Eisenoxydul und Kohlenstoff. Bringt man Eisenoxydul mit Kohlenstoff in unmittelbare Berührung und erhitzt das Gemisch, so erfolgt die Reaktion:



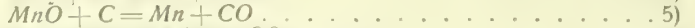
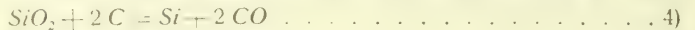
Diese als direkte Reduktion bezeichnete Umsetzung wird dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Kohlenstoff dient und nur Kohlenoxyd gebildet wird. Auch diese Reaktion ist umkehrbar, und namentlich bei niedrigen Temperaturen kann sie in entgegengesetzter Richtung verlaufen. Dagegen verläuft sie bei hohen Temperaturen (oberhalb 1000°) praktisch vollständig von links nach rechts, und es bildet dieser Vorgang denn auch die wichtigste Reaktion des Hochofenprozesses.

Die Umsetzung zwischen Kohlenstoff und Eisenoxydul kann auch in folgender Weise verlaufen:



Diese Reaktion besitzt die Merkmale sowohl der direkten (C als Reduktionsmittel) als auch der indirekten (CO_2 als Produkt) Reduktion; sie ist nach LEVIN (*Met.* 1911, 606) als gemischte Reduktion zu bezeichnen.

Unter den Bedingungen des Hochofenprozesses können außer den Oxyden des Eisens auch diejenigen des Siliciums, Mangans und Phosphors reduziert werden, u. zw. dürfte hier infolge der Höhe der zur Reduktion erforderlichen Temperatur ausschließlich die direkte Reduktion in Frage kommen:



Eisenoxyd und Kohlenoxyd. Reines Eisenoxyd beginnt bereits bei 600° mit merklicher Geschwindigkeit Sauerstoff abzuspalten. Mit steigender Temperatur nimmt die Sauerstoffmenge weiter ab, und es scheint, daß sich das Oxyd der Zusammensetzung FeO nähert. Nach Versuchen von WÜST (*Mitt. eis. Aachen* 2, 111) verändert sich der Sauerstoffgehalt des im luftleeren Raum geglühten Eisenoxys nach der in Abb. 165 wiedergegebenen Kurve. Hiernach spaltet sich bis 1000° der Sauerstoff ab, bis zur Verbindung Fe_3O_4 , oberhalb 1000° zerfällt diese weiter, und der Sauerstoffgehalt nähert sich allmählich demjenigen von FeO .

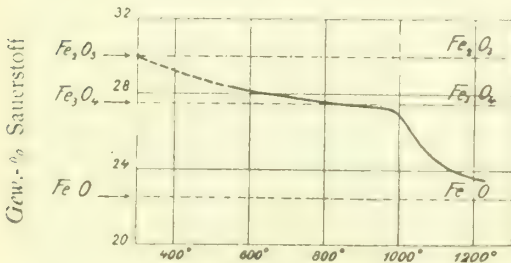
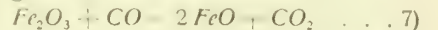
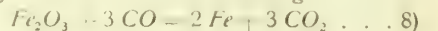


Abb. 165. Zerlegung des Eisenoxys
durch Erhitzen.

Tritt Kohlenoxyd hinzu, so kann die Reduktion stufenweise erfolgen, indem das Eisenoxyd zunächst zu Eisenoxydul reduziert wird, etwa nach der Gleichung:



Indessen kann die indirekte Reduktion des Eisenoxys auch nach der Gleichung:



eintreten.

Von anderen Oxydationsstufen des Eisens, z. B. Fe_3O_4 , mag abgesehen werden, da dieses als ein Gemisch von FeO und Fe_2O_3 betrachtet werden kann.

Stöchiometrie und Thermochemie der Hochofenreaktionen. Für die Wirtschaftlichkeit des Hochofenprozesses ist es nicht gleichgültig, in welchem Umfang die verschiedenen Umsetzungen 1–8 an den Reduktionsvorgängen teilnehmen. Fast alle verlaufen endotherm; doch sind die aufzuwendenden Kohlenstoff- und Wärmemengen sehr verschieden. Die günstigste Ausnutzung des Kohlenstoffs würde dann gegeben sein, wenn er vollständig in Form von Kohlensäure den Hochofen verlassen könnte, da er alsdann die Höchstmenge an Sauerstoff mitführen würde, die

er überhaupt aufzunehmen vermag. Dies ist jedoch wegen der Umkehrbarkeit der Reaktionen nicht möglich. Man erreicht nicht einmal die den Gleichgewichten entsprechenden Zusammensetzungen des Verhältnisses CO/CO_2 , da die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe der Gleichgewichtskurve sehr gering ist und für technische Zwecke nicht in Frage kommt.

Die theoretisch aufzuwendenden Kohlenstoffmengen sind für die einzelnen Reaktionen in nachstehender Tabelle, auf verschiedene Einheiten bezogen, zusammengestellt. Ferner findet sich darin die Wärmetönung der betreffenden Reaktionen.

Reaktionsgleichung	Aufzuwendende Menge C in kg, bezogen auf		Wärmetönung der Reaktion, bezogen auf	
	1 kg Fe, M_r , St, P	1 kg Sauerstoff	1 kg abres. eisenene Fe, M_r , St, P	1 kg vergasten Sauerstoff
$FeO + CO = Fe + CO_2$	0,22	0,75	+ 40	+ 140
$Fe_3O_4 + 4 CO = 3 Fe + 4 CO_2$	0,29	0,75	+ 7	+ 20
$Fe_2O_3 + 3 CO = 2 Fe + 3 CO_2$	0,32	0,75	+ 75	+ 170
$2 FeO + C = 2 Fe + CO_2$	0,11	0,38	+ 562	+ 1960
$FeO + C = Fe + CO$	0,22	0,75	— 658	— 2290
$MnO + C = Mn + CO$	0,22	0,75	— 1120	— 3870
$SiO_2 + 2 C = Si + 2 CO$	0,85	0,75	— 4680	— 4160
$P_2O_5 + 5 C = 2 P + 5 CO$	0,97	0,75	— 3620	— 2800

Vergleicht man die Zahlenwerte für die Reduktion des Eisens, so wäre die gemischte Reduktion (3) als die günstigste zu bezeichnen, da sie den geringsten Verbrauch an Reduktionsmitteln als auch an Wärme bedingt. Indessen läßt sie sich infolge der Umkehrbarkeit der Reaktion nur in sehr geringem Umfang anwenden.

Im übrigen ist der Verbrauch an Kohlenstoff für gleiche Sauerstoffmengen der gleiche; dagegen ist der Wärmeaufwand im Fall der direkten Reduktion sehr erheblich im Vergleich zur indirekten.

2. Verlauf des Hochofenprozesses.

Die in den Hochofen eingeführten Stoffe sind Erze, Zuschläge, Brennstoff und Luft, die den Hochofen verlassenden sind Roheisen, Schlacke und Gase. Erze, Zuschläge und Brennstoff sinken von oben nach unten, indem sie sich allmählich erhitzen und chemisch verändern, während die eingeführte Luft infolge der Oxydation des Brennstoffs als Gas aufsteigt und hierbei die Beschickung chemisch verändert sowie deren Temperatur erhöht.

Die Temperatur im Innern des Hochofens ist der unmittelbaren Messung schwer zugänglich, indessen geben einige neuere Untersuchungen über die Temperatur im Hochofeninnern in einer Entfernung von etwa 1 m von der Wandung einen Anhalt über die relativen Temperaturen in den verschiedenen Teilen des Ofens.

In Abb. 166 stellt AB das Profil eines Hochofens dar. Als Abszisse dient eine der Ofenachse parallele Gerade. Die Temperaturkurve (5) sinkt zunächst sehr rasch von über 1700° in der Nähe der Formebene bis auf 800° in einer Höhe von etwa 5 m. Von hier ab sinkt die Temperatur nur sehr langsam und erreicht bei 12 m etwa 700° , um später wieder rascher zu sinken.

Veränderungen der Beschickung. Die in den Hochofen eingeführten Erze und Zuschläge enthalten fast regelmäßig gewisse Mengen Wasser, teils chemisch gebunden wie bei den Brauneisenerzen, teils in Form von mechanisch anhaftender Feuchtigkeit. Die Entwässerung der Erze von anhaftender Feuchtigkeit beginnt sofort nach dem Einfüllen in den Ofen; sie ist im wesentlichen beendet, wenn die Erzstücke die Temperatur von etwas über 100° angenommen haben. Das chemisch gebundene (Hydrat-) Wasser bedarf im allgemeinen einer höheren Temperatur, und es werden manche Erzsor ten erst bei $400\text{--}500^\circ$ vollständig von ihrem Wasser-

gehalt befreit. Einzelne Erzsorten halten die Erhitzung nicht aus und zerspringen zu Pulver. Derartige Erze dürfen daher nur einen geringen Teil der Beschickung bilden, da andernfalls der Ofengang gestört wird.

Als Zuschlag wird meist Kalkstein (CaCO_3) angewendet, der bei etwa 900° unter Kohlensäurebildung zerlegt wird. Eisencarbonate (Spateisenstein u. dgl.) verlieren ihre Kohlensäure bereits bei niedrigeren Temperaturen, indessen pflegt man derartige Erzsorten zu rösten, bevor sie in den Hochofen aufgegeben werden. Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisenoxyd beginnt bereits bei 300° merklich zu werden, indessen führt dieser Reduktionsvorgang zunächst nicht zu Eisen, sondern nach Gleichung 7, S. 372, zu Eisenoxydul. Indirekte Reduktion unter Bildung von

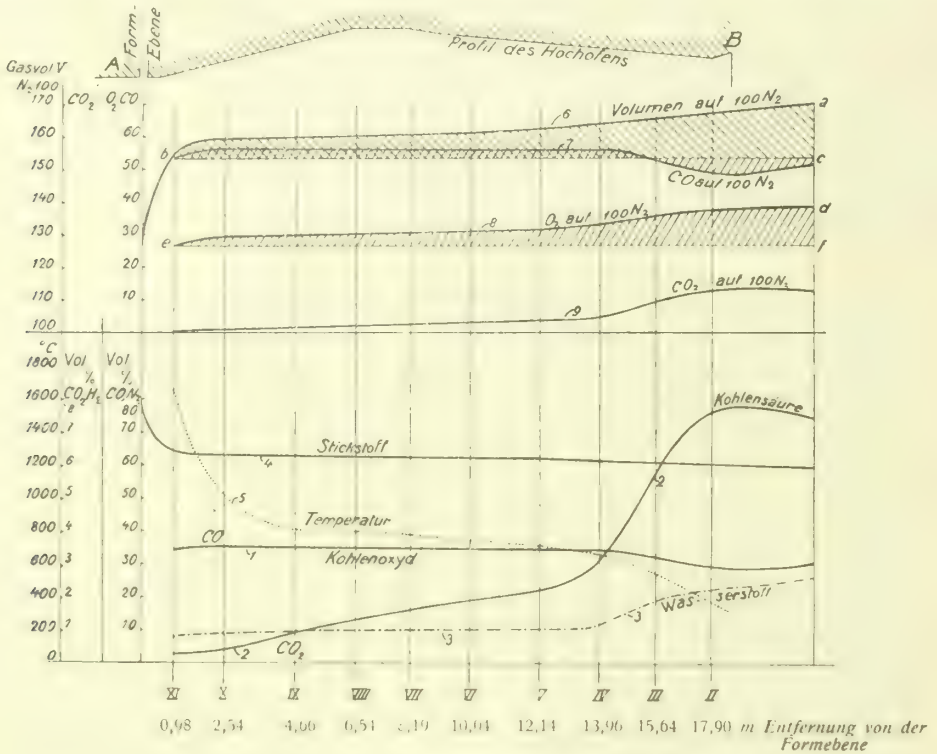


Abb. 166. Veränderung der Gaszusammensetzung im Hochofen.

metallischem Eisen erfolgt erst in der Nähe von 700° mit merklicher Geschwindigkeit. Da bei dieser Temperatur das Eisen noch keinen Kohlenstoff in feste Lösung aufzunehmen vermag, so erfolgt die Abscheidung unter Bildung eines porösen Produkts von geringem Zusammenhang, des sog. Eisenschwamms.

Der Umfang, in welchem die beschriebenen Vorgänge, Entwässerung, Zerlegung, indirekte Reduktion, tatsächlich eintreten, hängt zum großen Teil von der physikalischen Beschaffenheit der Erze ab. Sind diese grobstückig und dicht (Magneisensteine), so können die Gase nur schwer ins Innere dringen, und ihre Wirkung wird sich vorzugsweise auf die oberflächlichen Schichten beschränken. Wenn die Erzstücke dagegen porös sind (Brauneisenstein, geröstete Spate), so werden auch die im Innern liegenden Teile den äußeren in ihren Veränderungen rasch folgen können. Im allgemeinen wird ein Erzstück im Innern des Ofens ziemlich ungleichmäßig sein, indem die äußeren Schichten bereits metallisches Eisen enthalten können, während im Innern noch Hydratwasser vorhanden ist. Mit wachsender Temperatur treten

auch die Umsetzungen zwischen den einzelnen festen Bestandteilen der Beschickung ein. Wenn auch diese Umsetzungen erst dann einen erheblichen Umfang annehmen, wenn wenigstens ein Teil der aufeinander reagierenden Bestandteile geschmolzen ist, so finden doch an den Berührungsstellen zweifellos Reaktionen statt. Zu diesen gehört in erster Linie die Schlackenbildung infolge gegenseitiger Lösung von Kieselsäure, Kalk und Tonerde. Da die Kieselsäure auch mit den Metalloxyden MnO und FeO leichtflüssige Schlacken bildet, so werden auch letztere in den Schlackenbildungsprozeß mit einbezogen. Je feiner die verschiedenen Oxyde untereinander verteilt sind, umso größer ist ihre Berührungsfläche und umso niedriger die Temperatur, bei der die Verschlackung beginnt. Diese Erscheinung wird vielfach auch ausgedrückt, indem man sagt, die Bildungstemperatur der Schlacke liege tiefer als ihre Schmelztemperatur.

Für den Gang des Hochofens ist es nicht günstig, wenn die Schlackenbildung zu früh eintritt; denn die in der Schlacke aufgelösten Metalloxyde entziehen sich fast vollkommen der indirekten Reduktion durch die Gase und können nur durch direkte Einwirkung von Kohlenstoff reduziert werden. Auch diese wird durch den Umstand behindert, daß die Metalloxyde in der Schlacke sich in einem verdünnten Zustand vorfinden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Grad der Verdünnung rasch ab, und die Gefahr, daß mit der Schlacke erhebliche Mengen von unreduzierten Metalloxyden verloren gehen, ist umso größer, je früher die Verschlackung eingetreten ist, je mehr Eisen oder Mangan aus der Schlacke hat reduziert werden müssen.

Gase. Ein wesentlich anschaulicheres Bild über die Vorgänge in den verschiedenen Teilen des Hochofens erhält man durch Beobachtung der Gaszusammensetzung. Die Gase mischen sich, namentlich bei den hohen Temperaturen des Hochofens, genügend rasch, um eine brauchbare Probenahme durch Öffnungen in den Ofenwandungen zu ermöglichen. Ausführliche Untersuchungen über die Gaszusammensetzung in den verschiedenen Teilen des Hochofens wurden neuerdings von LEVIN und NIEDT (*Met.* 1911, 515) sowie METZ (Diss. Berlin 1911) ausgeführt. Über die Art der stattfindenden Umsetzungen läßt sich ein Überblick leicht gewinnen, wenn man berücksichtigt, daß der Hauptbestandteil der Gase, der Stickstoff, der eingeführten Luft entstammt und vollständig aus dem Ofen wieder entweicht. Eine andere Stickstoffquelle als die Luft findet sich nicht vor, denn die geringen, im Koks enthaltenen Mengen können gegenüber dem Luftstickstoff vernachlässigt werden. Solange in einer gegebenen Gasmenge das Verhältnis von Sauerstoff zum Stickstoff das gleiche ist wie in der Luft, hat die Beschickung (Erz + Zuschläge + Brennstoff) weder Sauerstoff abgegeben noch aufgenommen. Ist dieses Verhältnis größer, so hat die Beschickung Sauerstoff abgegeben, sie wurde reduziert, ist es kleiner, so hat sie dem Gas Sauerstoff entzogen, sie hat sich oxydiert.

Eine zahlenmäßige Darstellung dieser Verhältnisse erhält man in folgender Weise: Die Luft besteht aus Sauerstoff und Stickstoff im Volumverhältnis 21 : 79. Auf 100 Vol. Stickstoff kommen 26,5 Vol. Sauerstoff. In der graphischen Darstellung (Abb. 167) ist schematisch zur Darstellung gebracht, wie die verschiedenen Hochofenreaktionen auf das Gasgemisch einwirken.

Die in den Hochofen eingeblasene Luft

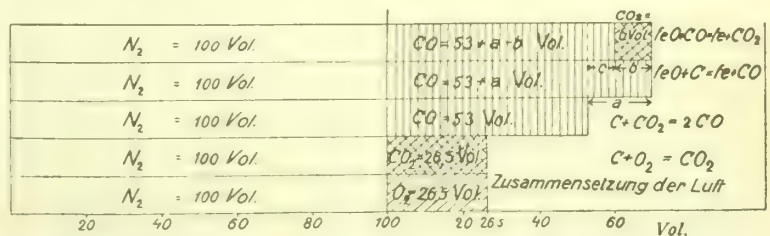


Abb. 167. Schematische Darstellung der Veränderungen des Gasgemisches im Hochofen.

trifft zunächst auf Kohlenstoff und verbrennt diesen zu Kohlensäure: $C + O_2 = CO_2$. Da 1 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlenäure liefert, so wird nach Beendigung dieses Vorgangs das Verhältnis von Stickstoff zu Kohlensäure 100:20,5 sein müssen. Bei der hohen Temperatur ist die Kohlensäure (vgl. BOUDOUARD'sche Gleichgewichtskurve, Abb. 163) in Gegenwart von Kohlenstoff nicht beständig. Sie zersetzt sich nach der Gleichung: $CO_2 + C = 2CO$. Ist die Kohlensäure vollkommen in Kohlenoxyd übergegangen, so ist das Volumen der letzteren gleich dem doppelten der Kohlensäure, also 53 Vol. auf 100 Vol. N. Es sei nun angenommen, durch direkte Reduktion, $FeO + C = Fe + CO$, werde eine gewisse Menge CO geliefert. Das Gasgemisch muß dann auf 100 Vol. N mehr als 53 Vol. CO, etwa 53 + a Vol. CO enthalten. Der Wert a gibt also ohne weiteres die durch direkte Reduktion gelieferte Kohlenoxydmenge an. Wird dieses Kohlenoxyd dann teilweise zur indirekten Reduktion benutzt, $FeO + CO = Fe + CO_2$, so liefert je 1 Vol. CO 1 Vol. CO_2 . Das Volumen des $CO + CO_2$ -Gemisches ist also gleich demjenigen von CO vor der Reaktion. Ist das gebildete CO_2 -Volumen gleich b , so hat man in diesem Wert ohne weiteres den Anteil der indirekten Reduktion in dem gesamten Reduktionsvorgang. Wenn bei dem Hochofenprozeß durch andere Reaktionen keine Verschleierung dieser Verhältnisse eintreten würde, so wäre es ein leichtes, zahlenmäßig zu ermitteln, in welchem Umfang die direkte und indirekte Reduktion an der gesamten Reduktionsarbeit teilnehmen. Da die Werte a und b sich ohne weiteres durch Gasanalyse bestimmen lassen, so würde man erhalten: durch indirekte Reduktion aus der Beschickung vergast: der in b enthaltene Sauerstoff; durch direkte Reduktion aus der Beschickung vergast: der in $a - b$ enthaltene Sauerstoff. Die Möglichkeiten für eine Verschleierung dieser Verhältnisse liegen in den durch Zerlegung von Kohlenoxyd und Carbonaten sowie durch Wiederoxydation freiwerdenden Gasen.

Es sei nunmehr auf die Anwendung dieser Überlegungen auf die tatsächlichen Verhältnisse beim Hochofenprozeß nach den Untersuchungen von LEVIN und NIETD eingegangen. Die Untersuchungen beziehen sich auf einen auf Thomasroheisen betriebenen Hochofen im oberschlesischen Industriebezirk. Die Zusammensetzung der Gase in verschiedenen Teilen des Hochofens ist in Abb. 166 sowie in der untenstehenden Tabelle wiedergegeben. Das Kohlenoxyd (Kurve 1) nimmt unmittelbar über der Formebene den Wert von 35 Vol.-% des Gasgemisches an und bleibt ziemlich konstant bis zu einer Höhe von etwa 15 m über der Formebene. Dann nimmt das Kohlenoxyd ab, und das entweichende Gas enthält noch etwa 30% CO. Die Kohlensäure nimmt von 0,25% langsam zu bis 3% in einer Höhe von 14 m über der Formebene. Von hier ab, u. zw. in dem Maß wie das Kohlenoxyd abnimmt, steigt die Kohlensäure und beträgt in dem entweichenden Gichtgas 7,4%. Der Wasserstoff, welcher in der Nähe der Formebene etwa 1% des gesamten Gasvolumens ausmacht, bleibt wenig verändert bis zu dem Punkt, wo die Kohlensäure rasch zunimmt; von hier ab steigt auch der Wasserstoff bis auf 2,6% im Gichtgas. Von dem Methan sei nur die Gegenwart erwähnt. Der Stickstoffgehalt tritt mit 79% des Gemisches (Luft) ein, sinkt aber dann rasch auf 64,5, um dann langsam bis 59% abzunehmen.

Tabelle 1. Veränderung der Gaszusammensetzung im Hochofen.

Zone	Höhe über der Formebene m	Temperatur Grad	P Atm.	N ₂ %	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	CH ₄ %
I	Zentralrohr	160	0,0076	59,2	30,3	7,4	2,6	0,40
II	17,88	28	0,0085	60,3	29,4	7,6	2,25	0,40
III	15,625	540	0,022	60,0	31,2	5,9	1,95	0,40
IV	13,945	660	0,038	61,3	34,0	3,0	1,15	0,40
V	12,125	710	0,065	61,8	34,5	2,1	1,15	0,40
VI	10,025	738	0,082	62,3	34,6	2,00	1,00	0,45
VII	8,19	770	0,100	62,2	34,8	1,55	1,05	0,40
VIII	6,54	796	0,120	62,5	34,8	1,25	1,05	0,40
IX	4,66	860	0,150	62,8	34,9	1,05	0,95	0,40
X	2,54	1010	0,225	62,7	35,6	0,35	0,95	0,25
XI	0,98	(1715)	0,250	64,5	34,0	0,25	0,85	0,20
Wind		600	0,3500	79,0				

Zone	Vol.	CO auf 100 N ₂	CO ₂ auf 100 N ₂	Gesamt- kohlenstoff auf 100 N ₂	Gesamt- sauerstoff auf 100 N ₂	Über- schüssiger Kohlenstoff auf 100 N ₂	Über- schüssiger Sauerstoff auf 100 N ₂	H ₂ auf 100 N ₂	CH ₄ auf 100 N ₂
I	168,9	51,2	12,5	31,7	38,1	5,2	11,6	4,4	0,7
II	165,8	48,7	12,6	30,7	37,0	4,2	10,5	3,7	0,7
III	166,7	52,0	9,8	30,9	35,8	4,4	9,3	3,3	0,7
IV	163,1	55,5	4,9	30,2	32,7	3,7	6,2	1,9	0,7
V	161,8	55,8	3,4	29,6	31,3	3,1	4,8	1,85	0,7
VI	160,5	55,5	3,25	29,7	30,4	3,2	3,9	1,65	0,7
VII	160,8	55,9	2,5	29,2	30,5	2,7	4,0	1,65	0,7
VIII	160,0	55,7	2,0	28,9	29,9	2,4	3,4	1,7	0,7
IX	159,2	55,6	1,67	28,6	29,5	2,1	3,0	1,5	0,7
X	159,5	56,8	0,57	28,7	29,0	2,2	2,5	1,5	0,4
XI	155,0	52,7	0,37	26,5	26,7	0,03	0,2	1,3	0,3
Wind	126,5	—	—	—	—	—	—	—	—

Um auf Grund dieser Gasanalysen einen Rückschluß auf die in den verschiedenen Teilen des Hochofens stattfindenden Umsetzungen zu erlangen, seien in Tabelle S. 375 und im oberen Teil der Abb. 166 die wichtigsten Größen auf 100 Vol. *N* berechnet und graphisch dargestellt.

Gasvolumen. Unter dieser Größe ist die Summe sämtlicher Bestandteile des Gases, bezogen auf 100 Vol. *N*, zu verstehen. Würde im Hochofen lediglich die Verbrennung des Kohlenstoffs zu *CO* vor sich gehen, so würde das Gesamtvolumen 153 Vol. betragen. Da aber infolge der Reduktionsvorgänge eine gewisse Gasmenge hinzukommt, so ist das tatsächliche Gasvolumen größer. Es übersteigt die Zahl 153 in umso höherem Maße, je mehr Reduktionsarbeit geleistet wird. Um den Unterschied des tatsächlichen Gasvolumens von 153 zu kennzeichnen, ist die Fläche schraffiert, die zwischen der Volumkurve 6 und der durch 153 gelegten Horizontalen liegt. Die Höhe dieser Fläche gibt den Betrag an, um den sich das Gasvolumen durch diejenigen Reaktionen verändert hat, die nicht auf den Verbrennungsvorgang zurückzuführen sind.

Kohlenoxyd. Kurve 7 stellt den Verlauf der Veränderungen des Kohlenoxyds dar. Die Hauptmenge von Kohlenoxyd, 53 Vol., wird durch den Verbrennungsvorgang geliefert. In Zone XI, also in 1 *m* Höhe über der Formebene, stimmt die nachgewiesene Menge 52,7 ungefähr mit der theoretischen Zahl überein. Aber bereits in der darauffolgenden Zone X, 2,5 *m* oberhalb der Formebene, ist die Kurve auf 56,8 Vol. gestiegen. Es sind daher nach den früheren Erläuterungen 56,8 - 53 = 3,8 Vol. hinzugekommen. Diese 3,8 Vol. *CO* entsprechen dem Wert *a* von Abb. 167 und stellen die auf direkte Reduktion zurückzuführende Kohlenoxydmenge dar. Um den Abstand der Kurve von dem Normalwert 53 deutlicher zu machen, ist auch hier durch schräg von rechts nach links verlaufende Schraffur ein entsprechendes Feld gekennzeichnet. Der weitere Verlauf der Kurve zeigt, daß sich das Kohlenoxyd nicht mehr verändert bis zur Zone IV, 14 *m* über der Formebene. Dann sinkt die Kurve plötzlich unter den Normalwert von 53, nähert sich allerdings im Zentralrohr (Zone I) diesem Wert wieder.

Kohlensäure. Kurve 9 für Kohlensäure verläuft zunächst sehr niedrig, flach ansteigend bis zur Zone IV und steigt hier ebenso plötzlich, wie die *CO*-Kurve sinkt.

Sauerstoff. Die Bedeutung dieser Werte ergibt sich aus folgender Überlegung. Maßgebend für die Reduktionsleistung des Hochofens ist derjenige Sauerstoffgehalt der Gase, welcher der Beschickung entammt. Diese Sauerstoffmenge entspricht dem Unterschied zwischen der Gesamtsauerstoffmenge und der durch die Luft eingeführten. Um diese Werte mit der hier gewählten Darstellung in Einklang zu bringen, verfährt man in folgender Weise. In den Gasen befindet sich der Sauerstoff als *CO*₂ und *CO*. Denkt man sich diese Gase in ihre Bestandteile zerlegt, unter Beibehaltung des gasförmigen Zustandes, so würden entstehen: aus 1 Vol. *CO*₂: $\frac{1}{2}$ Vol. *C*₂ und 1 Vol. *O*₂; aus 1 Vol. *CO*: $\frac{1}{2}$ Vol. *C*₂ und $\frac{1}{2}$ Vol. *O*₂.

Wenn in dem Gasgemisch auf *c* Vol. *N*₂ *a* Vol. *CO*₂ und *b* Vol. *CO* kommen, so beträgt, bezogen auf 100 Vol. *N*₂:

$$\text{das Vol. des Gesamtkohlenstoffs} \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} \right) \frac{1}{c} \cdot 100,$$

$$\text{das Vol. des Gesamtsauerstoffs} \left(a + \frac{b}{2} \right) \frac{1}{c} \cdot 100.$$

Da das durch den Verbrennungsvorgang entstehende Gesamtvolumen von *C* und *O* gleich 26,5 ist, so erhält man die Mengen an überschüssigem, d. h. durch Reaktionen außerhalb des Verbrennungsvorgangs vergastem *C* und *O*, indem man vom Gesamtkohlenstoff und -sauerstoff den Betrag von 26,5 abzieht.

Kurve 8 stellt die Kurve des Gesamtsauerstoffs dar, der schraffierte Teil den überschüssigen Sauerstoff. Man erkennt, daß unmittelbar oberhalb der Formebene die (durch direkte Reduktion) vergaste Sauerstoffmenge zwischen Zone XI und X von 0 rasch auf 2,5 ansteigt, dann bis Zone V langsam bis 4,8 zunimmt, um dann rasch auf 11,6 im Zentralrohr aufzuschnellen. Vergleicht man den Endwert (11,6, Zone I) der Kurve 8 des Gesamtsauerstoffs mit dem entsprechenden Wert für *CO*₂ (12,5), so fällt auf, daß sie nahe beieinander liegen; weiterhin liegt der Wert für *CO* in unmittelbarer Nähe von 53, wie er durch den Verbrennungsvorgang entsteht. Diese Tatsachen führen zu dem Schluß, daß eine der gesamten Reduktionsarbeit entsprechende Sauerstoffmenge den Hochofen in Form von *CO*₂ verläßt. Dies gilt naturgemäß nur für das untersuchte Beispiel, ist jedoch, wie weiterhin gezeigt wird, für die Beurteilung des Hochofenvorgangs überhaupt von Bedeutung.

Bei den früheren Berechnungen wurde der Nachweis geführt, daß in bezug auf den Brennstoffverbrauch die gemischte Reduktion die günstigste ist, hierauf folgen die reine indirekte und die direkte Reduktion. Die Zusammensetzung der Gichtgase gibt nun ein Mittel an die Hand, festzustellen, ob ein Ofen mit reiner indirekter Reduktion arbeitet oder nicht.

Der in den Ofen eingeblasene Wind enthält 26,5 Vol. *O* auf 100 Vol. *N*. Vor den Formen geht der Sauerstoff des Windes praktisch vollständig in Kohlenoxyd über, es entstehen also aus dem Sauerstoff des Windes 53 Vol. *CO* auf 100 Vol. *N*. In dem unteren Ofenteil kann eine weitere Vermehrung des Kohlenoxydgehalts durch direkte Reduktion stattfinden, in dem oberen Ofenteil kann der Kohlenoxydgehalt sinken, u. zw. kann dort Kohlenoxyd sowohl durch indirekte Reduktion verschwinden, wie auch durch Zerfall in Kohlenstoff und Kohlensäure nach der Formel (6) $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. Wenn wir die übliche Annahme machen, daß der Stickstoff des Windes den Ofen in praktisch unveränderter Menge verläßt, so beweist ein Kohlenoxydgehalt des Gichtgases von mehr als 53 Vol. *CO* auf 100 Vol. *N*, daß im unteren Ofenteil mehr Kohlenoxyd durch direkte Reduktion gebildet wird, als im oberen Ofenteil durch indirekte Reduktion bzw. Zerfall in Kohlenstoff und Kohlensäure verbraucht ist. Ist die Kohlenoxydkonzentration des Gichtgases gleich 53, so halten beide Einflüsse einander die

Wage; die Menge des Kohlenoxyds, welche den Ofen verläßt, besitzt genau den Wert, welcher der Überführung des Windsauerstoffs in Kohlenoxyd entspricht.

Stöchiometrisch gesprochen, ist in dem letzteren Fall von dem aus dem Windsauerstoff gebildeten Kohlenoxyd nichts durch indirekte Reduktion bzw. durch Zerfall verbraucht worden. Ebenso wird in dem Fall, daß die Kohlenoxydkonzentration im Gichtgas größer als 53 ist, von dem aus dem Windsauerstoff gebildeten Kohlenoxyd nichts zur indirekten Reduktion verbraucht. Wir können also sagen: Ist in dem Gichtgas eines Hochofens der Kohlenoxydgehalt größer oder gleich 53 Vol. Kohlenoxyd auf 100 Vol. Stickstoff, so findet in dem Ofen reine indirekte Reduktion nicht statt, es kann vielmehr in ihm nur direkte und gemischte Reduktion stattfinden.

Wenn die Kohlenoxydkonzentration des Gichtgases kleiner als 53 ist, so wird im oberen Ofenteil durch indirekte Reduktion bzw. durch Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure mehr Kohlenoxyd verbraucht, als durch direkte Reduktion gebildet wird; es wird also im oberen Ofenteil auch ein Teil des Kohlenoxyds verbraucht, dessen Sauerstoff aus dem Sauerstoffgehalt des Windes stammt. In diesem Fall kann demnach reine indirekte Reduktion stattfinden.

Da die Abnahme des Kohlenoxyds im oberen Ofenteil sowohl durch indirekte Reduktion wie durch Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure herbeigeführt werden kann, so läßt sich aus dem Kohlenoxydgehalt des Gichtgases der genaue Betrag der reinen indirekten Reduktion nicht angeben; es ist jedoch möglich, den Maximalwert dieses Betrages abzuleiten. Dieser wird offenbar erreicht, wenn ein Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure überhaupt nicht stattfindet. Daß die Kohlenoxydkonzentration des Gichtgases kleiner sei als 53, ist also eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten der reinen indirekten Reduktion. Berücksichtigt man noch, daß der gasförmige Sauerstoff die Formel O_2 besitzt, so ergibt sich folgendes: Ist in dem Gichtgas eines Hochofens der Kohlenoxydgehalt kleiner als 53 Vol. CO auf 100 Vol. N, so kann in dem Ofen reine indirekte Reduktion stattfinden, u. zw. gibt die halbe Differenz aus 53 und dem auf 100 Vol. N bezogenen Kohlenoxydgehalt ein Maß für die maximale Menge des durch reine indirekte Reduktion den Erzen entzogenen Sauerstoffs.

Um für den Effekt der reinen indirekten Reduktion ein Maß zu erhalten, das zu der gesamten Reduktionswirkung des Hochofens in Beziehung steht, verknüpfen wir ihn mit dem Kohlensäuregehalt des Gichtgases. Wenn die Kohlenoxydkonzentration in dem Gichtgas eines Hochofens kleiner ist als 53, so verläßt offenbar, stöchiometrisch betrachtet, der gesamte den Erzen durch Reduktion entzogene Sauerstoff den Ofen in Form von Kohlensäure. Würde ferner der Kohlensäuregehalt des Gichtgases aus keiner andern Quelle herrühren, so würde der Kohlensäuregehalt des Gichtgases ohne weiteres einen Schluß auf die reduzierende Wirkung des Ofens gestatten. In Wirklichkeit macht jedoch die durch Reduktion der Erze entstandene Kohlensäure stets nur einen Teil der in dem Gichtgas enthaltenen Kohlensäure aus. Ein anderer Teil stammt aus der Zerlegung von Carbonaten, welche dem Ofen mit der Beschickung zugeführt werden. Der letztere Teil ist in hohem Maße von der Art der Beschickung abhängig und ändert sich z. B. erheblich, je nachdem ein Zuschlag von Kalkstein erfolgt oder nicht. Der Kohlensäuregehalt des Gichtgases bietet also nicht ohne weiteres einen Anhalt für die reduzierende Wirkung des Hochofens. Immerhin erweist er sich als geeignet, um als Bezugsgröße für den Effekt der reinen indirekten Reduktion zu dienen.

Bezeichnet man den Kohlenoxydgehalt des Gichtgases, bezogen auf 100 Vol. N, mit a , wobei a kleiner sei als 53, den Kohlensäuregehalt des Gichtgases, gleichfalls bezogen auf 100 Vol. N, mit b , so gibt die Zahl $i = \frac{53-a}{2} \cdot \frac{100}{b}$ die maximale Sauerstoffmenge, die durch reine indirekte Reduktion den Erzen entzogen sein kann, in Prozenten des in der Kohlensäure des Gichtgases enthaltenen Sauerstoffs an. Das oben abgeleitete Kriterium für die Möglichkeit reiner indirekter Reduktion, daß nämlich die Kohlenoxydkonzentration des Gichtgases kleiner sei als 53, erlaubt also in einfacher Weise aus einer Gichtgasanalyse abzulesen, ob in dem Ofen reine indirekte Reduktion stattfinden kann oder nicht, und anzugeben, welche Sauerstoffmenge maximal den Erzen durch reine indirekte Reduktion entzogen ist.

In nachfolgender Tabelle sind einige Beispiele für den Umfang der indirekten Reduktion aufgeführt:

Hochofen Nr.	CO auf 100 N ₂	CO ₂ auf 100 N ₂	Durch reine indirekte Reduktion aufgenommene O ₂ -Menge in % der in CO ₂ enthaltenen
I	49,1	18,75	10,38
II	51,0	19,2	5,2
III	49,4	18,3	9,83
IV	50,6	17,55	6,83
V	50,4	19,65	6,62
VI	48,2	18,8	12,77
Mittel:	49,8	18,71	8,6

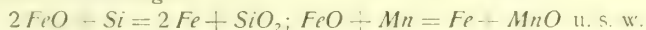
Je größer der als CO₂ entweichende Anteil des Beschickungssauerstoffs ist, umso günstiger arbeitet der Ofen. Bildet man das Verhältnis CO₂/CO, von WEDDING Reduktionskoeffizient genannt, so nimmt erfahrungsgemäß mit steigendem Wert dieses Bruches der auf 1 t Roheisen berechnete Brennstoffverbrauch ab. LEVIN

und WESSLMANN (*Fer.* 11, 261) konnten an einer Anzahl praktischer Beispiele nachweisen, daß das Verhältnis $\frac{CO}{CO + CO_2}$ einen noch besseren Anhalt für den Brennstoffverbrauch eines Ofens gibt als der Reduktionskoeffizient.

Roheisen und Schlacke. Vorgänge im Gestell. Im Gestell des Ofens sammeln sich Roheisen und Schlacke an und werden von Zeit zu Zeit abgestochen. An der Berührungsfläche zwischen Roheisen und Schlacke können nun Vorgänge verschiedener Art stattfinden, die von den Betriebsbedingungen des Hochofens abhängig sind.

Über das Zustandekommen des Roheisens ist zu bemerken, daß die Entstehung von metallischem Eisen bereits im Schacht erfolgt, u. zw. zunächst unter Bildung von Eisenschwamm. In dem Maße, wie die Beschickungssäule sinkt und sich den höchsten Ofentemperaturen in der Formebene nähert, nimmt der Eisenschwamm Kohlenstoff auf und schmilzt schließlich, um dann über die Koksstücke zu fließen und sich mit Kohlenstoff zu sättigen. Die Schlacke erweicht ebenfalls in dem Maße, wie ihre Temperatur sich steigert. Auch sie tritt infolge ihrer innigen Berührung mit Koks und Roheisen mit diesen in Reaktion. Bevor die Tröpfchen von Eisen und Schlacke sich im Ofenherd ansammeln können, müssen sie die Formebene durchlaufen, die sich insbesondere in der Nähe der Windeinströmungsöffnungen durch die Gegenwart erheblicher Mengen von Kohlensäure auszeichnet. Dieser früher wenig beobachtete Umstand ist nach WÜST (*Mitt. eis. Aachen* 4, 142) von erheblicher Bedeutung für die Zusammensetzung des Roheisens. Da bei der hohen Temperatur im Gestell die Kohlensäure stark oxydierend wirkt, erfahren die Roheisentropfen eine Oxydation, die zur Bildung von Eisenoxydul führt und weiterhin infolge der Reaktion der letzteren mit den übrigen Bestandteilen des Roheisens zu einer Verminderung des Gehalts an *Si*, *Mn* u. s. w.

Daß eine solche Umsetzung wirklich stattfindet, ergibt sich aus der Tatsache, daß das Verhältnis von Sauerstoff zum Stickstoff in der unmittelbaren Nähe der Formen geringer ist als 26,5/100. Nach den Darlegungen auf S. 375 bedeutet dies, daß die Beschickung Sauerstoff aufgenommen hat, was nur dadurch geschehen kann, daß feste Oxyde gebildet werden (*FeO*, *SiO₂*, *MnO*). Ein weiterer Beweis für die teilweise Wiederoxydation vor den Formen liegt darin, daß im Herd des Ofens die Schlackenschichten, welche in unmittelbarer Berührung mit dem Eisenbad stehen und beim Abstich mit diesem den Ofen verlassen (Gußschlacke), vielfach mehr Eisenoxydul enthalten, als die übrige, durch eine besondere Öffnung abgezogene sog. Laufschracke. Dies wird erklärlich durch die Annahme, daß das auf der Oberfläche der Eisentropfen vor den Formen gebildete Eisenoxydul zunächst mit durch die Schlacke hindurchgerissen wird, bis der Tropfen sich mit dem Metallbad vereinigt hat. Hierauf steigt das Eisenoxydul an die Oberfläche und löst sich in der Schlacke. Das mit dem Roheisen in Berührung befindliche Eisenoxydul, sowohl das vor den Formen als Überzug über die Eisentropfen gebildete als auch das in der Schlacke gelöste, tritt mit dem Roheisen in Reaktion nach folgenden Gleichungen:



Diese Umsetzungen haben eine Verminderung des Gehalts an Fremdkörpern zur Folge, die in vielen Fällen nachgewiesen werden konnte. Bei den älteren Holzkohlenhochöfen ist die Schlacke kieseläurereich und zähflüssig, so daß die Roheisentropfen nur langsam hindurchsinken können. Wird eine solche Schlacke aus dem Ofen entfernt, so enthält sie in der Regel noch derartige Roheisenkügelchen, die nach dem Zerkleinern der Schlacke aus dieser herausgelesen werden (Wascheisen). Da nun dieses Wascheisen in den oberen Schlackenschichten nicht mit der eisenoxydulreichen Schicht in Berührung kommt, bleibt das betreffende Schlackentropfen von den erwähnten Einwirkungen verschont und muß demnach noch seinen gesamten Gehalt an Fremdkörpern besitzen. In der Tat ist in der Regel das Wascheisen reicher an diesen als die gleichzeitig fallende Hauptmenge des Roheisens.

3. Beschreibung der Anlagen.

a) Hochofen. Die Volumänderungen, welchen die Massen auf ihrem Weg durch den Hochofen ausgesetzt sind, geben Veranlassung zu einer eigenartigen Ausbildung der Ofenform, des sog. Ofenprofils. Die frisch aufgerichtete Beschickung (Erz + Zuschläge + Koks) dehnt sich infolge der Erwärmung aus, bis infolge der beginnenden Sinterung ein Zusammenschrumpfen eintritt. Dieser Veränderung

entsprechend ist der Ofen (Abb. 168) zunächst nach unten erweitert, um sich dann wieder zu verjüngen. Auf diese Weise entstehen 2 mit ihren größeren Flächen zusammengefügte abgestumpfte Kegel, von denen der obere Schacht, der untere Rast genannt wird. Die obere Öffnung des Schachtes heißt Gicht, die Berührungsebene der beiden Ofenteile Kohleinsack. An die Rast schließt sich ein zylindrischer Teil, das Gestell an, das unmittelbar unter der Rast mit Öffnungen für die Einführung des Gebläsewindes versehen ist. Diese Öffnungen liegen in der Formenebene, und vorgewärmter Wind tritt aus einer Heißwindleitung durch vorgekühlte Windformen in die Beschickung ein. In dem unteren Teil des Gestells sammeln sich die flüssigen Erzeugnisse des Hochofenbetriebs; das Roheisen wird in Abständen von 4–6 Stunden durch Öffnen des Eisenstichs abgezogen, während die spezifisch leichtere Schlacke in dem Maße, wie sie sich bildet, durch eine oder

mehrere wassergekühlte Schlackenformen, die in geeigneter Höhe über dem Stichloch eingebaut sind, abfließen kann.

Auch für eine gleichmäßige Gasbewegung ist das Profil des Ofens zweckentsprechend. Vor den Windformen tritt durch die Verbrennung des Kokses eine starke Erwärmung und Ausdehnung der Gase ein, der durch die Erweiterung der Rast nach oben Rechnung getragen ist. Auf ihrem weiteren Weg geben die Gase ihre Wärme an die Beschickung (Möller + Brennstoff) ab und der dadurch bewirkten Volumverminderung entsprechend ist der Schacht nach oben zusammengezogen.

Berechnungen des Hochofenprofils sind versucht worden, haben aber ein praktisches Ergebnis nicht erzielt. Die gebräuchlichen Profile haben sich aus den Erfahrungen der Praxis heraus entwickelt, und die Abänderungen der Ofenform, die beim Entleeren eines Ofens nach mehrjähriger Betriebszeit beobachtet werden, sind wertvolle Anhaltspunkte für den Neubau.

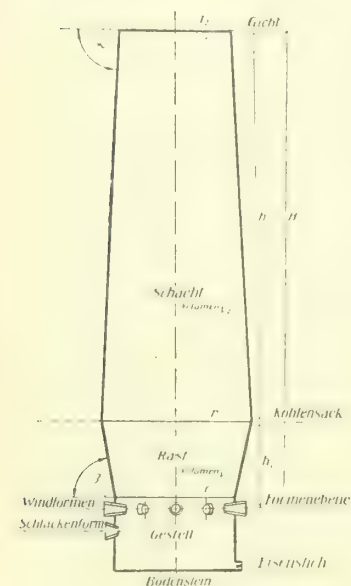


Abb. 168. Hochofenprofil.

Von Wichtigkeit für die Bemessung des Ofens ist die Eigenart des Erzes. Neigt der Möller zum Hängen durch Bildung von Gewölben, so wählt man einen kleinen Schachtwinkel α (Abb. 168), so daß sich der Schacht nach unten stark erweitert; hierdurch werden Ansätze vermieden. Harte und stückige Erze und Kokssorten können in größeren Öfen verarbeitet werden als mulmige oder staubförmige Erze und Koks von geringer Festigkeit. Eine Erhöhung des Ofens über ein gewisses Maß hinaus ist zwecklos, weil eine bessere Ausnutzung und höhere Erzeugung theoretisch unmöglich ist.

Ältere Öfen waren oben offen; Koks, Erz und Kalkstein wurden von Hand eingeworfen, und die Gichtgase entwichen ungenutzt ins Freie. Heute sind fast alle Öfen mit Gichtverschlüssen versehen, die dem doppelten Zweck dienen, den Möller gleichmäßig zu verteilen und die brennbaren Gichtgase zur weiteren Verwendung abzuführen.

Zwischen den einzelnen Maßen bestehen Beziehungen, die in nicht zu weiten Grenzen schwanken.

Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die Abmessung einiger Öfen in verschiedenen Industriebezirken nach „Hütte für Eisenhüttenleute“:

	Gesamt- höhe	Kohlen- sack- durch- messer	Rasthöhe	Gestell- höhe	Gestell- durch- messer	Rast- winkel	Tages- erzeugung	Gesamt- inhalt	Inhalt für 1 t Eisen
	m	m	m	m	m	β	t	cbm	cbm
Rheinland	25,7	6,75	5,2	2,1	4,06	75°	250	620	2,5
Oberschlesien . . .	20	6,5	5,6	2,1	3,6	76°	140	460	3,3
Siegerland	17,9	7	4,0	2,5	4,0	70°	200	420	2,1
Nordamerika . . .	27,7	6,7	3,9	3,1	4,3	72,5°	500	610	1,2

Als Baustoffe für die Herstellung der Öfen dienen im wesentlichen feuerfeste Schamottesteine, die nur in den heißesten Ofenteilen durch wassergekühlte Metallplatten ersetzt sind. Flüssigen Massen gegenüber haben sich Kohlenstoffsteine bestens bewährt, die aus Kokspulver und Teer als Bindemittel geformt und unter Luftabschluß gebrannt werden. Die Steine des Schachtes und der Rast müssen umso feuerfester, d. h. tonerdereicher sein, je näher sie den Windformen liegen. In den oberen Lagen genügen Steine mit 26–28 % Al_2O_3 ; die unteren Steinschichten des Schachtes haben 32–34 % Al_2O_3 , und im Gestell und Boden können nur Steine mit 40–45 % Al_2O_3 verwendet werden. Für die Bewertung der Steine ist außer ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung hoher Temperatur noch die Erwägung maßgebend, daß durch die Reibung der niedergehenden Rohstoffe eine starke mechanische Abnutzung eintritt. Der Stein wird umso leichter zerstört, je grobkörniger und poröser er ist; es ist deshalb zweckmäßig, an denjenigen Stellen, wo solche Reibwirkungen auftreten, also im Schacht und in der Rast, dichtere Steine mit glatter Oberfläche anzuwenden, und dieser Forderung wird durch einen größeren Gehalt an Flußmitteln, Eisenoxiden, Alkalien u. s. w. Rechnung getragen. In den unteren Teilen des Ofens, die durch Berieseln mit Wasser gekühlt werden, empfiehlt es sich dagegen, poröse Steine anzuwenden, die das Wasser aufsaugen und dadurch die Kühlung wirksamer machen; hier sind also Steine mit möglichst geringem Flußmittelgehalt am Platz, wodurch auch gleichzeitig die Feuerfestigkeit erhöht wird.

Die Steine sind in ihren Abmessungen so groß zu wählen, daß die Anzahl der Fugen auf ein Mindestmaß beschränkt wird. Andererseits können kleinere Steine leichter geformt und getrocknet und gleichmäßiger durchgebrannt werden.

Die Stärke der Ausmauerung beträgt:

- für das Schachtmauerwerk 700–800 mm und mehr,
- „ „ Rastmauerwerk 600–700 mm,
- „ „ Gestellmauerwerk bei kleinen Hochöfen bis 60 t Tageserzeugung 600 mm,
- „ „ „ „ größeren Öfen 1000–1500 mm und mehr.

Besondere Sorgfalt ist der Ausbildung der Ofensohle, des Bodensteins, zu widmen, der ständig von flüssigem Metall bedeckt ist. Bei der unvermeidlichen Abnutzung besteht die Gefahr, daß der Steinverband sich lockert und Steine infolge ihres wesentlich geringeren spez. Gew. in dem Eisenbad emporsteigen. Um dieser Zerstörung entgegenzuwirken, ist der Bodenstein als umgekehrtes, meist schiebtrechtes Gewölbe aus 3–4 Schichten von ca. 500 mm ausgebildet, dessen Steine auch bei stärkeren Anfressungen durch den Gewölbedruck im Verband gehalten werden.

Die Windformen, von denen eine auf das laufende *m* des Gestellumfangs zu entfallen pflegt, liegen etwa in der Trennungsebene zwischen Rast und Gestell und werden möglichst gleichmäßig auf den Querschnitt verteilt. Sie werden als Hohlkörper aus Bronze oder Kupfer gegossen oder geschmiedet und ausgiebig mit Wasser gekühlt. Die Form liegt in einem ebenfalls gekühlten, ähnlich ausgebildeten Kühlkasten *i*, der in einem gußeisernen Rahmen fest in das Mauerwerk eingebaut ist. Die Verbindung der Heißwindleitung mit den einzelnen Windformen *e* vermitteln

die Düsenstöcke, knieförmige Rohre (Abb. 169), die aus verschiedenen, gelenkartig miteinander verbundenen Teilen bestehen. In die Form herein reicht der Rüssel *h*, ein ausgemauertes Eisenrohr; hieran schließt sich das Kniestück, welches weiter durch verschiedene kurze Zwischenstücke mit dem Ansatz des Heißwindrohres verbunden ist. Sämtliche Rohrstücke sind entweder mit feuerfester Masse ausgekleidet, oder sie bestehen aus 2 konzentrischen Rohren, bei denen das äußere gußeiserne von dem inneren schmiedeeisernen durch einen mit Asbest ausgefüllten Zwischenraum getrennt ist. Die Heißwindleitung ist ringförmig um den Schacht herumgelegt und speist sämtliche Windformen mit dem heißen Wind, der in noch zu besprechender Weise vorgewärmt wird. Soll eine schadhafte Form ersetzt

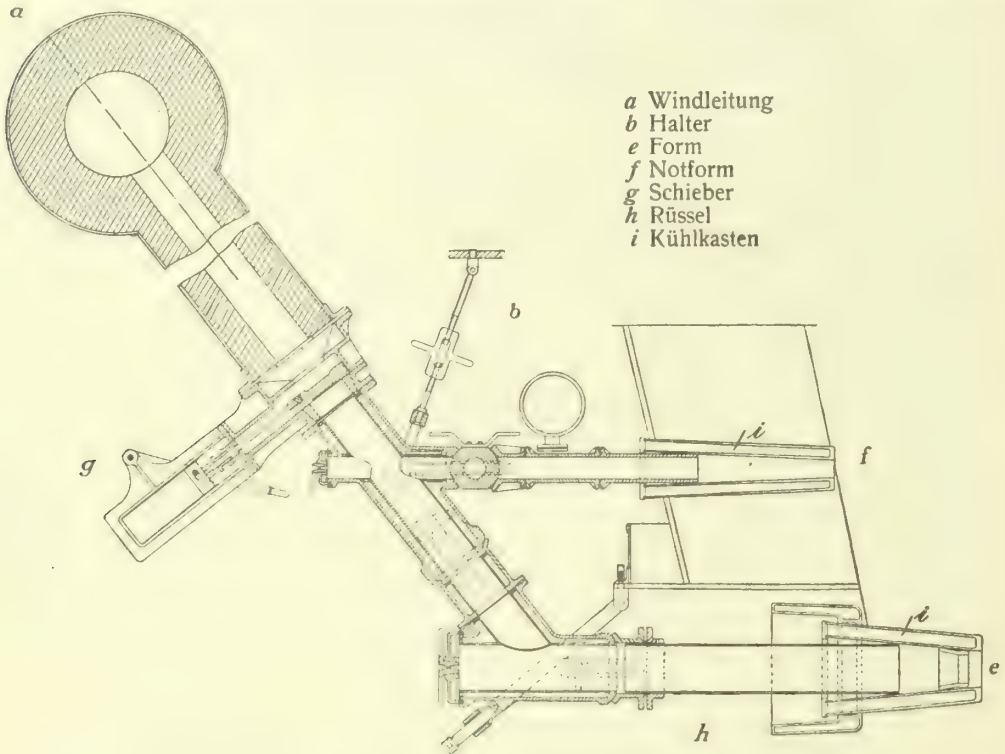


Abb. 169. Hochofendüsenstock.

werden, so löst man einfache Bügelverschlüsse mit Keilverbindungen, so daß der Düsenstock auf die Seite geschwenkt werden kann und die Form zum Auswechseln frei liegt.

Da auch in die Rast und den Schacht vielfach Kühlkästen zur Schonung des Mauerwerks eingebaut werden, so ist der Bedarf eines Hochofens an Kühlwasser erheblich und beträgt bei größeren Öfen 3–4 cbm in der Minute.

Die bisher besprochenen Ofenteile, Rast und Gestell, werden unabhängig von dem Schacht ausgeführt, sind also einer Belastung durch das Schachtmauerwerk nicht ausgesetzt. Ausbesserungsarbeiten am unteren Ofen können ausgeführt werden, ohne daß das Schachtmauerwerk in Mitleidenschaft gezogen wird. Der Schacht ruht auf einem eisernen Tragring, der von 6–8 meist schmiedeeisernen Säulen getragen wird. An dem Tragring kann auch das durch einen Blechpanzer gefaßte Rastmauerwerk aufgehängt werden, so daß das Gestell vollkommen entlastet ist. Je 2 Steinlagen des Schachtes sind durch umgelegte Eisenbänder armiert, die durch

Schrauben angezogen und bei der Inbetriebsetzung des Ofens der zunehmenden Erwärmung und Ausdehnung der Steine entsprechend nachgelassen werden. Auch können Unterlagsplatten aus Blei benutzt werden, die beim Ausziehen der Bänder zusammengepreßt und zerdrückt werden. Neuerdings werden die Armierungsbänder vielfach durch vertikale Flacheisen verbunden, so daß der Schacht in ein Eisengitter eingehüllt ist. Den oberen Abschluß des Ofens bildet der Gichtverschluß, der ohne jede Belastung des Schachtes auf der Gichtbühne und besonderen, bis zur Hüttensohle durchgeführten Säulen ruht.

Durch Diagonalverstreben miteinander verbunden, bilden diese Säulen das Hochofengerüst, das, mit Bühnen in verschiedener Höhe versehen, Zutritt zu allen Teilen des Ofens gestattet. Tragsäulen für den Schacht und Gerüstsäulen für Gichtverschluß und Gichtbühne sind entweder getrennt ausgeführt oder in einer Konstruktion vereinigt. In dem Bestreben, den unteren Teil des Ofens, Windformen, Eisen- und Schlackenabstich, für die erforderlichen Arbeiten vollkommen frei und zugänglich zu machen, wurden neuere Öfen nur mit 4 Säulen gebaut, die gleichzeitig die Gichtbühne und auf schweren Konsolen den Schacht tragen.

Die aus dem Ofen entweichenden Gase ließ man bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts ungenutzt ins Freie entweichen. Den Bemühungen FABER DU FAURS aus Wasseraffingen in den Dreißigerjahren des 19. Jahrhunderts ist es vor allem zu danken, daß die Verwertung dieser Gichtgase zur Vorwärmung des Gebläsewindes und zu anderen Zwecken praktische Gestalt angenommen hat. Heute ist das Gichtgas ein unentbehrlicher und wertvoller Heizstoff, und durch doppelte Gichtverschlüsse wird das Gas unter Vermeidung jeglichen Verlustes den Verwendungsstellen zugeführt. Außerdem hat der Gichtverschluß die wichtige Aufgabe, die Beschickung gleichmäßig und mit möglichst geringen Sturzhöhen in den Ofen zu befördern. Koks ist empfindlich gegen Stoß und Reibung, und der bei zu häufigem Stürzen des Kokes sich ergebende feine Koksabrieb kann zu Störungen des Ofengangs führen. Daß die Arbeiten auf der Gicht unter weitgehender Benutzung maschineller Einrichtungen und Ausschaltung der Handarbeit erfolgen sollen, ist umso verständlicher, wenn man bedenkt, daß ein neuzeitlicher Hochofen bis zu 2000 t Erz, Koks und Zuschläge aufnimmt.

Unter den Verschlüsselementen sind neben einfachen Deckeln oder senkrechten und wagrechten, flügeltürähnlichen Klappen vor allem 2 Konstruktionen zu nennen, die in den verschiedensten Zusammenstellungen benutzt werden. Der PARRY-Trichter (Abb. 170) ist ein Kegel *K*, der durch einen Wagebalken mit Belastungsgewicht gegen den konisch nach unten zulaufenden Behälter *B* für den Möller andrückt wird. Durch Senken des Kegels wird ein ringförmiger Spalt frei, durch den die Beschickung in den Ofen gleitet.

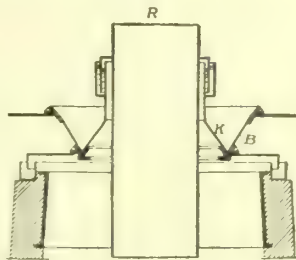


Abb. 170. PARRY-Trichter.

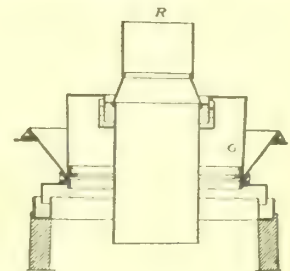


Abb. 171. LANGEN-Glocke.

Umgekehrt muß bei der LANGENSchen Glocke (Abb. 171) eine auf dem Schütttrichter durch ihr Eigengewicht aufliegende zylindrische Glocke *G* angehoben werden, wenn begichtet werden soll. Zur gasdichten Verbindung des feststehenden Gichtverschlusses mit dem Ofenschacht dient eine Stopfbüchse, die mit Sand gefüllt ist. Schiebungen des Schachtmauerwerks, die durch die Erwärmung der Steine ein-

treten, können infolgedessen ohne Beeinträchtigung der Gichtbühne vor sich gehen. Wie aus den beiden Abbildungen der beschriebenen Verschlüsse zu erschen ist, wird hier das Gas in der Mitte durch ein feststehendes Rohr *R* abgezogen, das durch ringförmig ausgebildete Wasserverschlüsse gegen die beweglichen Teile abgedichtet ist. Nicht immer kann der für den gleichmäßigen Ofengang vorteilhaftere zentrale Gasabzug verwirklicht werden; besonders die neuzeitlichen Begichtungsrichtungen machen die Anbringung seitlicher Gasabzugrohre notwendig. Um den Austritt des Gases aus dem Trichter während des Gichtens zu verhüten, sind 2 Verschlüsse übereinander eingebaut, von denen zunächst der obere zum Einfüllen des Möllers geöffnet wird. Dann wird der Oberverschluß geschlossen und der Unterverschluß geöffnet. Derartige Doppelverschlüsse können in der verschiedensten Weise durch Vereinigung von PARRY-Trichter, LANGEN-Glocke, Deckel und Klappe entstehen.

b) Förderanlagen. Mit der Ausbildung der Gichtverschlüsse eng verknüpft ist die Förderung der Rohstoffe von der Hüttensohle auf die Gicht, die durch die gewaltige Steigerung der Ofenerzeugung eine besondere Bedeutung erlangt hat. Es würde heute unmöglich sein, Erz und Koks von Hand in den an einen Abhang angelehnten Ofen hineinzukarren, wie es bei den kleinen Öfen in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts noch geschah. Unter den Fördermitteln nehmen die senkrechten Dampfgichtaufzüge auch heute noch mit 50% der geförderten Menge eine hervorragende Stelle ein. Durch einen Dampfkolben wird ein Flaschenzug in Tätigkeit gesetzt, der gleichzeitig den auf- und den niedergehenden Förderkorb mit Hilfe von Rollenübertragung bewegt. Die sekundliche Geschwindigkeit beträgt etwa 2 m. Schnelles und sicheres Arbeiten kennzeichnen die einfache Konstruktion. Bei diesen und ähnlichen Aufzügen werden die Rohstoffe auf den Ladeplätzen in kleine Hunde geladen, auf die Gicht befördert und hier wieder von Hand in die Gichtglocke gestürzt. Eine Verminderung der Handarbeit wird zunächst erreicht durch große Erzbunker aus Blech oder Beton, in die das auf einer Hochbahn ankommende Erz entladen wird; der Abzug des Erzes aus den mit schrägen Wänden versehenen Bunkern in die Fördergefäße erfolgt durch kleine Öffnungen mit geeigneten Verschlüssen, von denen sich die ZÜBLINSche Bauart besonders bewährt hat. Zu einer Lösung, welche die Handarbeit nur auf die Beaufsichtigung beschränkt, führten die Schrägaufzüge mit elektrischem Betrieb. Ein auf einer schiefen Ebene laufender Förderwagen erhält die Rohstoffe aus den Bunkern und wird durch eine elektrisch angetriebene Fördermaschine auf die Gicht gehoben und dort selbsttätig ausgekippt (Kippwagen). Diese in Amerika ausgebildete Bauart hat sich in Deutschland wenig bewährt, weil durch das häufige Stürzen der Gichten ein Abrieb der weichen deutschen Rohstoffe hervorgerufen wurde. Dagegen haben die von BENRATH und POHLIG ausgeführten Kübelaufzüge rasch Eingang in die Industrie gefunden (vgl. Abb. 742). Das Fördergefäß besteht nach Art des PARRYSchen Trichters aus einem nach unten verjüngten starkwandigen Blechzylinder, der mit einem Kegel verschlossen ist. Dieser Kegel ist mit einer Stange und Kette an der Förderkatze befestigt, und der Zylinder liegt auf dem Konus fest auf. Die Aufwärtsbewegung und das Senken des Kübels kann in verschiedener Form erfolgen. Nachdem der Kübel an den Bunkern gefüllt ist, wird die Laufkatze mit einem elektrischen Windwerk auf die Gicht heraufgezogen oder fährt als Zahnradbahn die schiefe Ebene hinauf. Hier muß die Bewegung des Einsetzkübels selbsttätig umgesteuert werden, so daß er sich auf die Gicht heruntersenkt. Zu diesem Zweck ist beispielsweise die Laufkatze als 2armiger Hebel ausgeführt, dessen Drehpunkt auf dem vorderen

Räderpaar liegt. An dem kürzeren Hebelende hängt der Kübel, während der längere Hebel das hintere Laufrollenpaar trägt. Über der Gicht findet eine Ablenkung der Vorderräder in horizontaler Richtung statt, während die Hinterräder durch eine Kurvenführung gehen, so daß der Hebel gekippt und der Kübel gesenkt wird. Durch Aufsetzen des Kübels auf die Gichtbühne wird der Kegel frei und öffnet den Gichtverschluß, so daß der Kübelinhalt entleert wird.

Zu den Schrägaufzügen sind auch Seilbahnen zu rechnen, die auf horizontaler Strecke als Elektrohängebahn fahren und für den Aufstieg auf der schiefen Ebene selbsttätig an ein Zugseil angeklemt werden. Die Begichtung erfolgt in diesem Fall durch ein sinnreiches elektrisches Verteilungs- und Blockierungssystem der Hängewagen unter großer Arbeiterersparnis; auf der Gicht werden die selbsttätig entkuppelten Wagen von Hand gekippt.

c) Winderhitzer. Die Säule der Schmelzmaterialien, die den Hochofen durchwandern, setzt den Gasen einen Widerstand entgegen, der durch Anwendung eines künstlichen Winddrucks überwunden wird. Zu diesem Zweck muß die Luft durch Gebläsemaschinen dem Ofen zugeführt werden. Für den Hochofenbetrieb kommen neuerdings fast ausschließlich doppelt wirkende Kolbengebläse zur Verwendung, welche durch Gasmaschinen angetrieben werden. Nur in kleinen Anlagen, die mit schwankender Gichtgaslieferung rechnen müssen, finden sich noch Dampfgebläse.

Zur Berechnung der Windmenge können Koksverbrauch und Gichtgasanalyse herangezogen werden (vgl. S. 376). Nach einer Faustformel läßt sich die minutliche Windmenge in *cbm* feststellen, wenn die in der Minute verbrannte Kohlenstoffmenge (*kg*)

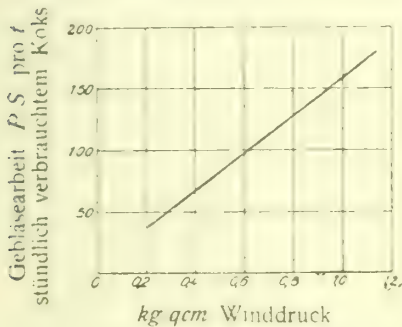


Abb. 172. Abhängigkeit der Gebläsearbeit vom Winddruck beim Hochofen.

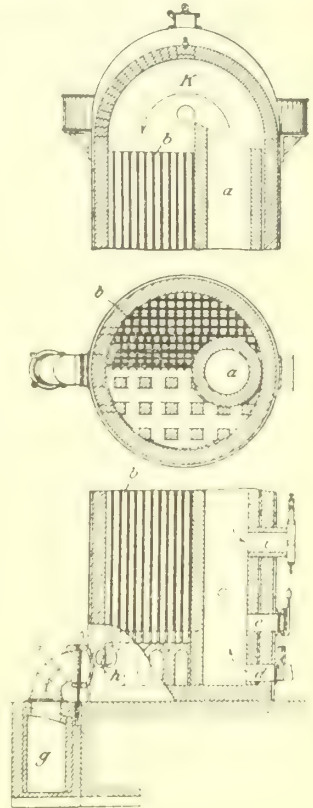


Abb. 173. Winderhitzer, System COWPER.

mit 4 multipliziert wird. Mit der Höhe des Ofens steigt der Winddruck. Deutsche Öfen arbeiten mit 0,3–0,5 *Atm.*, während man in Amerika bis auf 1,2 *Atm.* hinaufgeht. Einer erhöhten Windpressung entspricht eine Vermehrung der Gebläsearbeit, wie sie in nebenstehendem Schaubild (Abb. 172) zum Ausdruck kommt.

Ein großer Teil des Gichtgases, etwa 30–40 %, wird für die Vorwärmung des Gebläsewindes benutzt. Abb. 173 zeigt den Schnitt durch einen derartigen Winderhitzer oder COWPER-Apparat. Er besteht aus 2 Teilen, dem Verbrennungsschacht *a* und dem Wärmespeicher *b*. Das Gas und die Luft, letztere durch natürlichen Zug angesaugt, treffen am Fuß des Verbrennungsschachtes zusammen, und die brennenden Gase steigen in die Höhe, um unter der Kuppel *K* des Winderhitzers ihre Richtung in der Pfeilrichtung umzukehren und durch den Wärmespeicher *b*, den Ventilkasten *f* und den Fuchs *g* zur Esse abzuziehen. Der Wärmespeicher besteht aus einer großen Zahl senkrechter Kanäle aus feuerfesten Steinen und ist infolge seines

großen Steingewichts von mehreren tausend *t* in der Lage, eine angemessene Wärmemenge aufzunehmen. Nach etwa 2stündiger Brennzeit werden Gas und Luft abgestellt und in einen zweiten Apparat gleicher Bauart geleitet. Durch den ersten Winderhitzer bläst jetzt in umgekehrter Richtung der Kaltwind hindurch, der die in den Steinen aufgespeicherte Wärme aufnimmt und mit einer Temperatur von 400–800° zum Hochofen geleitet wird. Dieses Spiel wiederholt sich in regelmäßigem Wechsel.

Aus der Betriebsweise ergibt sich, daß ein Winderhitzer außer den Reinigungsöffnungen mit 5 verschiedenen Anschlußleitungen versehen sein muß, die folgenden Zwecken dienen.

In Abb. 173 bedeuten: *d* Gaseintritt, *e* Eintritt der Verbrennungsluft, *f* Austritt der Verbrennungsgase zur Esse, *h* Eintritt des Kaltwindes, *i* Austritt des Heißwindes.

Steht der Apparat „auf Gas“, so sind das Gasventil *d*, die Luftklappe *e* und das Abhitzventil *f* geöffnet, die Windventile dagegen geschlossen. Soll „auf Wind“ umgestellt werden, so werden Gas und Verbrennungsluft abgesperrt, das Essenventil *f* geschlossen und die Kalt- und Heißwindschieber *h* und *i* geöffnet.

Da die Beheizung des Gittermauerwerks etwa die doppelte Zeit erfordert, wie die Wärmeabgabe an den Wind, so sind mindestens 3 Apparate im Betrieb, von denen 2 auf Gas und einer auf Wind stehen. Ein vierter Apparat ist als Reserve für Instandsetzungs- und Reinigungsarbeiten vorzusehen.

Für die Herstellung des Gittermauerwerks kommen feuerfeste Schamottesteine zur Verwendung, die nicht nur die genügende Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen besitzen, sondern auch ihre Druckfestigkeit in der Wärme bewahren müssen. Im Brennschacht, der Kuppel und dem oberen Drittel des Wärmespeichers finden Steine mit 32–38 % Al_2O_3 Verwendung, im mittleren Drittel genügen 32–34 % und im unteren Drittel kann man bis auf 26 % Al_2O_3 heruntergehen. Neuerdings wird die Kuppel oder der ganze Apparat in Ganisterqualität ausgeführt. Was die Steinform angeht, so soll mit einem Mindestgewicht von Steinen eine möglichst große Wärmemenge in kürzester Zeit aufgenommen und abgegeben werden. Dieser Forderung entsprechend finden wir Normalsteine, die zu Kanälen mit quadratischem Querschnitt vermauert sind, und Formsteine mit runden und 6eckigen Öffnungen. Die gesamte Mauerlast der Gittersteine ruht auf einem rostartigen Aufbau aus Gußeisen oder Stein. Hier findet die Verteilung des eintretenden Kaltwindes auf die kleinen Kanäle statt, und auch die abziehenden Verbrennungsgase werden beim Austritt aus dem Gitterwerk in diesem Raum vereinigt, um dann zum Essenkanal abzufließen. Zur Reinigung der Kanäle werden von oben Stahlbürsten eingeführt und der niederfallende Staub durch geeignete Reinigungstüren am Boden des Winderhitzers abgezogen.

Die für die Umstellung der Erhitzer erforderlichen Abschlußorgane müssen vollkommen dicht schließen und auch bei höheren Temperaturen leicht und sicher beweglich sein. Undichtigkeiten des geschlossenen Gasventils z. B. könnten zu schweren Explosionen Veranlassung geben, und das Versagen eines Schiebers gefährdet den gesamten Hochofenbetrieb. Für die Gas- und Abhitzventile hat sich die Konstruktion von BURGERS bewährt (Abb. 174), ein Glockenventil, welches durch eine Winde oder Ritzel mit Zahnstange betätigt wird. Der gesamte Ventilkörper ist auf Rollen drehbar gelagert und kann von dem Ansatzstutzen des Winderhitzers abgeschwenkt werden. Letzterer wird dann durch eine drehbar gelagerte Klappe geschlossen. Auf diese Weise wird jede Möglichkeit eines Gasübertritts bei abgesperrtem Ventil ausgeschlossen. Gleichzeitig sichert diese Konstruktion leichte Zugänglichkeit zu allen Teilen. Häufig angewendet wird die SCHMIDTSche Brille, die aus 2 durch eine Rippe verbundenen eisernen Kreisscheiben besteht, von denen die eine blind ist,

die andere einen kreisförmigen Durchlaß hat, welcher der abzusperrenden Rohröffnung entspricht. Die Rippe ist mit einer Bohrung auf einen Zapfen aufgesetzt, so daß die Brille drehbar gelagert ist. Durch Einschnwenken des blinden oder offenen Teiles in einen Schlitz des Rohres erfolgt die gewünschte Einstellung. Für den Kaltwind genügen einfache Gußschieber, die mit Zahnstangenantrieb versehen sind. In der Heißwindleitung dagegen müssen schwerere Gehäuse mit gekühlten Sitzflächen verwendet werden. Der Schieber selbst ist aus Bronze hergestellt und wird ebenfalls durch Wasser gekühlt. Größere Schieber können nicht mehr von Hand bedient werden und sind mit kleinen Elektromotoren zum Antrieb der Zahnstange ausgerüstet.

Aus den Winderhitzern gelangt der Wind durch die Heißwindleitung zu den Öfen. Um eine Abkühlung zu verhindern, sind die aus Blech genieteten Rohre mit porösen, feuerfesten Isoliersteinen ausgekleidet. Durch nachgiebige Ausgleichstücke (Kompensatoren) ist Vorsorge getroffen, daß die Rohre sich bei der Erwärmung ausdehnen können.

Nach LE CHATELIER (Le Chauffage industriel, S. 472) kann die Berechnung eines Winderhitzers in folgender Weise erfolgen:

Es werden bestimmt: A. Das Gewicht der Steine, B. die freie Heizfläche des Wärmespeichers, C. die Gasmenge, welche zur Heizung erforderlich ist. Als Beispiel sei angenommen, es würden stündlich 10 t Koks aufgeschichtet und der Wind sei auf 800° zu erhitzen.

A. Berechnung des Steingewichts. Die Masse der Steine ist abhängig von der Menge der zu erwärmenden Luft. 1 kg Koks mit 75% C erfordert etwa $3 \text{ cbm} = 3 \times 1,293 = 3,9 \text{ kg}$ Wind. Für 10 t Koks sind demnach 39000 kg Wind erforderlich, die auf 800° erwärmt werden sollen. Die spezifische Wärme der feuerfesten Steine und der Luft stimmt bei den in Frage kommenden Temperaturen annähernd überein und beträgt 0,25 W. E. pro kg, so daß dieser Faktor unberücksichtigt bleiben kann. Dem Wind steht für die Aufnahme der Wärme aus den Steinen die Zeit zwischen 2 Umsteuerungen zur Verfügung. Erfahrungsgemäß beträgt das Temperaturgefälle in dieser Zeit an der Oberfläche der Steine 100°. Im Mittel sollen 50° angenommen werden, weil das Innere der Steine dem Temperaturwechsel langsamer folgt. Wenn der Wind nur auf 50° erwärmt werden sollte, so würde ein Steingewicht genügen, welches dem Luftgewicht gleich wäre. Da aber die Heißwindtemperatur 800° betragen soll, so benötigen wir 800/50, also das 16fache Gewicht der Luft an Steinen, für 39000 kg Luft demnach 624 t Steine in einem Apparat. Die 3 abwechselnd betriebenen Erhitzer enthalten $3 \times 624 = 1872 \text{ t}$ Steine, d. h. 180mal mehr Steine als stündlich verbrannten Koks.

B. Berechnung der Heizfläche. Die Größe der Wärme abgebenden Fläche ist bestimmt durch die Wärmeleitfähigkeit der feuerfesten Steine und den Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Gas und Stein. Als Maß für die Wärmeleitung dient der „Leitfähigkeitskoeffizient“, d. i. diejenige Wärmemenge in W. E., welche in einer Stunde durch eine Wand von 1 qm Fläche und 1 m Dicke bei einem Temperaturgefälle von 1° hindurchgeht. Die Größe des Koeffizienten ist aus nachstehender Zahlentafel ersichtlich.

Feuerfester Stein	1,32–1,45 W. E.	Kieselgur	0,64 W. E.
Gewöhnlicher Mauerziegel	1,34 „	Magnesia	2,08 „

Nehmen wir an, ein feuerfester Stein mit den Abmessungen $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$ und einem Gewicht von 2 kg, dessen Leitfähigkeitskoeffizient 1,4 W. E. betrage, werde von 2 einander gegenüberliegenden Seiten beheizt. Die Wärme braucht dann nur bis in die Mitte der Steine, also auf eine Tiefe von 5 cm einzudringen. Für ein Temperaturgefälle von 100°, das wir zwischen 2 Umsteuerungen angenommen hatten, würden auf einer Fläche von 100 qcm nach obiger Definition stündlich $1,4 \times 5 \times 100 \times 100 = 70 \text{ g. Cal.}$ bis in die Mitte des Steines, also 5 cm tief, durch Leitung übertragen. Nun beträgt die spezifische Wärme des Steines 0,25 W. E./kg, so daß zur Erwärmung eines Steines von 2 kg auf 100° 50 g. Cal. erforderlich sind. Die Leitfähigkeit gestattet die Übertragung von 70 g Cal., ist also vollkommen ausreichend. Wenn wir trotzdem oben angenommen hatten, das Temperaturgefälle betrage im Mittel nur 50° (nicht 100°), so würde auf die Staubablagerungen Rücksicht genommen, die eine 10mal geringere Leitfähigkeit besitzen als die Steine. Es sei bei dieser Gelegenheit an die große Bedeutung der Staubabscheidung auch für die Winderhitzung erinnert. Ein zweiter Faktor, von dem die Heizfläche abhängt, ist die Geschwindigkeit, mit der der Wärmeaustausch zwischen Gas und Stein stattfindet. Zwischen den Gasen und der Oberfläche der Steine besteht ein Temperaturunterschied, der zu 250° angenommen werden kann. Unter diesen Verhältnissen beträgt erfahrungsgemäß der Wärmeübergang 650 W. E. pro qm und Stunde.

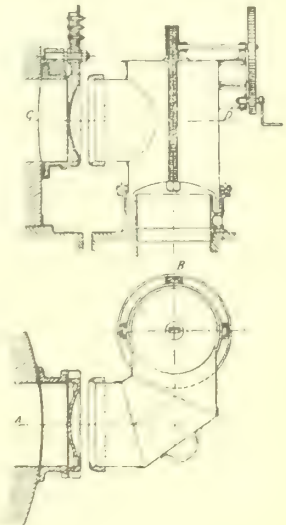


Abb. 174.
BURGERSches Ventil.

In Abb. 175 ist die freie Heizfläche eines Steines gleich dem 4fachen Betrag der punktierten Fläche A ($2A$ auf jeder Seite des Steines). Die Heizfläche eines Normalsteines im Gewicht von 3 kg ist demnach bei dem skizzierten Steinverband 445 qm . 624 t Steine entsprechen $92\,000\text{ qm}$ Heizfläche. Wenn nach obigem 1 qm Heizfläche stündlich 650 W. E. aufnimmt, so werden $92\,000\text{ qm}$ stündlich $6\,000\,000\text{ W. E.}$ an das Gas übertragen. Da jeder Apparat 2 Stunden beheizt wird, so kann er in dieser Zeit $12\,000\,000\text{ W. E.}$ aufnehmen. Genügt diese Wärmemenge, um $39\,000\text{ kg}$ Luft in der anschließenden Windperiode von 1 Stunde auf 800° zu erhitzen? $39\,000\text{ kg}$ Luft mit einer spezifischen Wärme von $0,25$ erfordern eine Temperatursteigerung von 800° : $39\,000 \times 0,25 \times 800 = 7\,800\,000\text{ W. E.}$, so daß auch die Wärmeübertragung von Gas auf Stein und umgekehrt für unsere Zwecke völlig ausreicht.

C. Berechnung der Gasmenge, welche für die Heizung erforderlich ist. Zur Erwärmung der Luft sind nach obenstehender Rechnung $7\,800\,000\text{ W. E.}$ notwendig, wozu noch 15% als Strahlungsverluste des Winderhitzers zu rechnen sind, so daß sich der Betrag auf $8\,950\,000\text{ W. E.}$ erhöht.

1 cbm Gichtgas entwickelt bei seiner Verbrennung 800 W. E. , wovon etwa der dritte Teil in den Essengasen (350°) verloren geht. Zur Entwicklung von $8\,950\,000$ nutzbaren W. E. müssen daher $\frac{8\,950\,000 \times 4}{800 \times 3} = 15\,000\text{ cbm}$ Gas stündlich verbrannt werden, d. i. etwa 40% der aus 10 t Koks entstehenden $40\,000\text{ cbm}$ Gichtgas.

Der Rest, annähernd die Hälfte des erzeugten Gichtgases, kann in der Gasmaschine oder unter dem Dampfkessel in Kraft umgesetzt werden. Von der erzeugten Kraft brauchen die Gebläsemaschine und die Hilfsanlagen nahezu die Hälfte, so daß $25-40\%$ der Gesamtgasmenge für Zwecke außerhalb des Hochofenbetriebs zur Verfügung stehen (elektrische Energie für Hüttenwerksbetrieb oder Überlandzentralen).

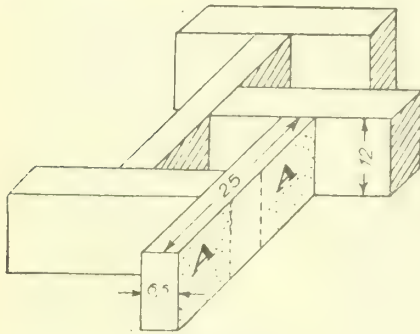


Abb. 175.

Steingitter eines COWPER-Apparates.

d) Gasreiniger. Bevor das aus dem Gichtverschluß mit einer Temperatur von etwa 150° austretende Gas Verwendung finden kann, muß es von Staub und Wasser befreit werden. Der Staubgehalt ist abhängig von der Härte des gegichteten Erzes und Kokes sowie der Windpressung und beträgt $5-15\text{ g}$ im cbm . Bei einer Gichtgasmenge von 5000 cbm für die t Roheisen werden aus einem Ofen mit einer Tageserzeugung von 400 t über 20 t Staub täglich abgeführt, die

bald die Leitungen verstopfen würden, falls nicht für ihre Abscheidung Sorge getragen würde. Außerdem wird durch den Staub die Wärmeübertragung erheblich beeinträchtigt, indem das Wärmeleitvermögen des Staubes etwa 10mal kleiner ist als dasjenige feuerfester Steine. Endlich würde der Betrieb von Gaskraftmaschinen mit ungereinigtem Gas unmöglich sein, da die Kolben und Ventile baldiger Zerstörung durch die feinen Staubteilchen ausgesetzt sind.

Die Reinigung der Gichtgase erfolgt entweder auf trockenem Weg oder durch Waschen mit Wasser. Letzteres wird man erst dann zu Hilfe nehmen, wenn die trockenen Verfahren versagen; denn bei großen Betrieben sind sehr erhebliche Wassermengen erforderlich, und die Klärung des Schmutzwassers macht große Bauplätze notwendig; für 1000 cbm stündlich zu reinigendes Gas sind $8-10\text{ qm}$ anzunehmen.

Man unterscheidet eine Vorreinigung und Feinreinigung. Vorgereinigtes Gas wird für die Beheizung der Winderhitzer und Dampfkessel benutzt; für die Verwendung in der Gasmaschine ist im Anschluß an die Vorreinigung eine weitere Beseitigung des Staubes erforderlich, die in den Feinreinigungsanlagen durchgeführt wird. Infolge der großen Vorzüge des sauberen Gases geht man in neuerer Zeit mehr und mehr dazu über, das gesamte Hochofengas durch die Feinreiniger zu schicken, und die Mehrkosten werden durch die größere Wirtschaftlichkeit, Betriebssicherheit und Dauer der Winderhitzer und Kessel wettgemacht. In steigendem Maße finden Hochofengase, allein oder gemischt mit Koksofengas, auch für die Beheizung von metallurgischen Öfen und Koksöfen Verwendung, und für die Herstellung gleichmäßiger Gasgemische können nur völlig gereinigte Gase in Frage kommen.

Im Einzelnen spielt sich die Reinigung in folgender Weise ab: Das die Gicht verlassende Gas wird in einer Steigleitung von einigen m Länge hochgeführt, so daß die schwersten Staubteile in den Ofen zurückfallen, und gelangt mit einer Geschwindigkeit von $3-5\ m/\text{Sek.}$ durch eine schmiedeeiserne Leitung zu den Trockenreinigern, in denen die schwebenden festen Teile nach den Grundsätzen der Richtungsänderung oder Verlangsamung der Geschwindigkeit abgeschieden werden. Der ersten Forderung entsprechen zickzackförmige oder häufig gekrümmte Leitungen; bessere Erfolge erzielt man aber durch Anwendung des zweiten Prinzips, indem das Gas durch ein Blechrohr bis auf den Boden eines Zylinders von großen Abmessungen ($5-8\ m$ Durchmesser und $10-20\ m$ Höhe) geleitet wird und dann in dem Zylinder mit wesentlich verlangsamter Geschwindigkeit ($0,3-0,5\ m/\text{Sek.}$) hochsteigt. Die schwereren Teilchen fallen zu Boden und werden durch Staubtrichter mit einfachen Klapp- oder Siphonverschlüssen abgezogen. Auch in die Gasleitungen sind ähnlich kleinere Staubfänge in kurzen Abständen eingebaut, so daß die Gasrohre selbst als Staubabscheider dienen. Für die anschließende Naßreinigung werden Blechtürme (Skrubber) von $4-6\ m$ Durchmesser und $10-20\ m$ Höhe verwendet, die mit Holzhorden ausgelegt sind. Von oben oder aus seitlichen Spritzdüsen rieselt Wasser in feiner Verteilung dem aufsteigenden Gasstrom entgegen und nimmt die Staubteilchen mit, wodurch gleichzeitig das Gas gekühlt wird. Die Wirkung des Wassers wird erheblich verstärkt durch dynamische Mittel, wie sie bei der Feinreinigung angewendet werden. Bei dem THEISENSchen Reiniger muß das Gas einen Raum mit ringförmigem Querschnitt durchstreichen, der von einem feststehenden Zylinder und einem mit $300-500$ Umdrehungen in der Minute rotierenden kleineren Blechzylinder gebildet wird. Auf den Innenzylinder sind spiralförmig Blechstreifen aufgesetzt, die Gas und Wasser in inniger Mischung gegen die Wand des Gehäuses schleudern und auf diese Weise die festen Teile zur Abscheidung bringen. Das Schlammwasser fließt durch eine Öffnung am Boden des Gefäßes ab. Eine ähnliche Wirkung haben Ventilatoren mit Wassereinspritzung (SCHIELE). BIAN läßt das Gas in einen wagrecht liegenden zylindrischen Behälter eintreten, in dem Drahtsiebe langsam rotieren und durch Wassereinspritzen eine Reihe hintereinander liegender Wasserscheier bilden, durch welche das Gas hindurchströmen muß.

Andere Feingasreiniger werden von SCHWARZ, FLÖSSL und FELD gebaut. Neuerdings hat THEISEN eine Bauart in den Handel gebracht, die nach der Art der Desintegratoren gebaut ist.

In den Zentrifugalreinigern reißt das Gas Wasserteilchen mit, die durch Wasserabscheider mit Stoßwänden abgeschieden werden. Hieran schließen sich Kästen, die mit Filtern aus Koks, Holzwolle od. dgl. ausgelegt sind, und endlich gelangt das Gas in einen Gasbehälter, aus dem die Gasmaschinen ihren Bedarf entnehmen.

In bezug auf die Feinheit der Reinigung ist die Trockengasreinigung von HALBERG-BETH (Abb. 176) den übrigen Systemen überlegen und hat den Vorzug, ohne Waschwasser zu arbeiten. Die Filtrierung des Staubes durch Filtertücher, die für die Staubabsaugung bei Zerkleinerungsanlagen in der Zement- und Glasindustrie seit langem in Anwendung war, ist durch zweckmäßige Änderungen für Gichtgas nutzbar gemacht. Um die Anwendung eines Trockenfilters aus Wollstoff möglich zu machen, muß verhütet werden, daß in dem Filtrierapparat Wasser zur Abscheidung kommt, weil sonst die Tücher nach kurzer Zeit verschmieren und undurchlässig werden. Deshalb wird das in einem Raumkühler möglichst getrocknete Gas durch Dampfschlangen oder Abgasvorwärmer B auf eine Temperatur erhitzt, die über dem Taupunkt

liegt und etwa 75% beträgt. Der Staub, welcher sich in den Poren der schlauchartigen Filtersäcke C absetzt, wird von Zeit zu Zeit durch eine Schüttelvorrichtung entfernt, wobei die Wirkung durch einen Reingasstrom I verstärkt wird, der für kurze Zeit

unter Druck in entgegengesetzter Richtung, d. h. von außen nach innen durch die Filterschläuche hindurchgelassen wird, so daß die während des Filtrierens aufgeblasenen Schläuche zusammen-schlagen. In einer Anlage, die für eine stündliche Leistung von 24000 cbm Gas gebaut ist, fiel der Staubgehalt bei einem Kraftbedarf von 1,91 PS pro 1000 cbm Reingas von 4,16 g auf 0,00043 g/cbm. (Das Gas ist also reiner als Luft.)

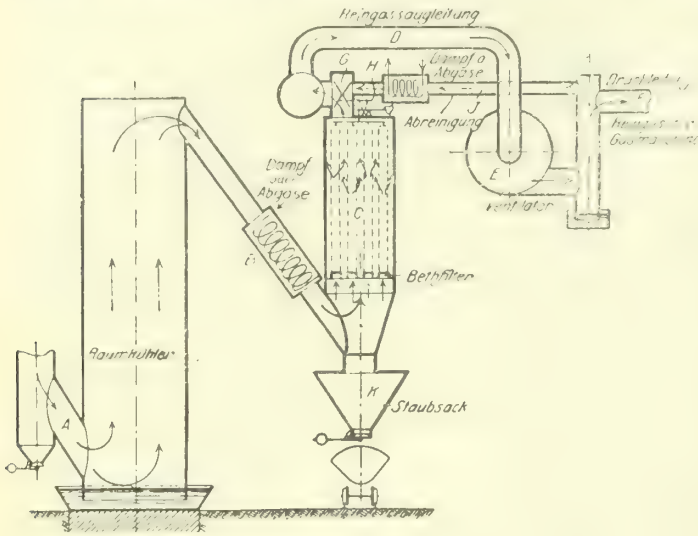


Abb. 176. Trockengasreiniger von HALBERG-BETH.

In größeren Hochofenanlagen wird das Gas aller Öfen vereinigt und einer Zentrifugalgasreinigung (Abb. 177) zugeführt.

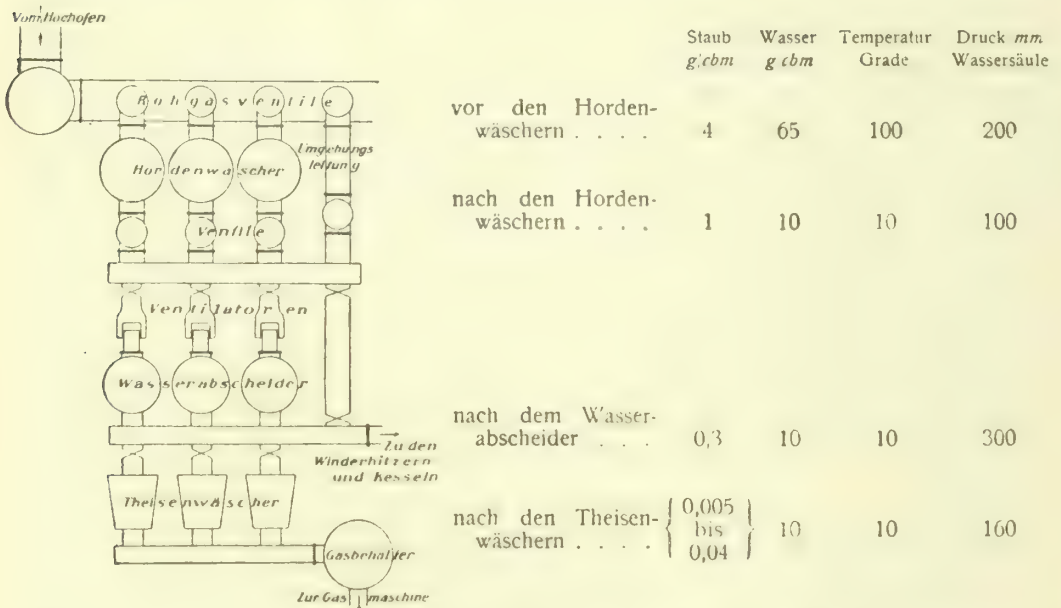


Abb. 177.

Schematische Darstellung einer Zentralgasreinigung für 2 Hochofen von je 500 t Tageserzeugung.

Durch eine derartige Zusammenfassung des Betriebs kann eine genaue Überwachung und Regelung in übersichtlicher Weise bewirkt werden. Sämtliche Messungen von Druck, Temperatur, Staubgehalt, Kraftverbrauch und Umdrehungszahl der Maschinen werden auf einer Schalttafel des Maschinenraums beobachtet und unter Benutzung von elektrischer Fernmessung und Registrierapparaten laufend aufgezeichnet.

4. Betrieb und Leistungen.

a) Die Betriebsarbeiten.

Hierunter sind zu unterscheiden diejenigen Arbeiten, die für die normale Durchführung des Hochofenprozesses erforderlich sind — nämlich die Beschickung des Hochofens mit Erzen, Zuschlägen und Brennstoff, die Einführung von entsprechend vorgewärmtem Gebläsewind, der Abstich und Abtransport von Roheisen und Schlacke, die Gasreinigung und die Ofenkühlung — und die außergewöhnlichen Arbeiten, An- und Ausblasen, Dämpfen des Hochofens, Entfernung von Ansätzen und Reparaturen.

Begichten des Hochofens. Die auf einer Hochbahn einlaufenden Erzwagen *a* (Abb. 178) werden in die Vorratsbehälter *b* entleert und hieraus in die Gichtkübel *d* abgezogen. Zuschläge, insbesondere Kalk, gelangen auf demselben Weg zum Ofen. Der Koks wird zu seiner Schonung nach dem Ausstoßen aus den Koksöfen sofort in die Kübel verladen und auf besonderem Gleis unter den Schrägaufzug gefahren. Abb. 178 zeigt 2 Kübel unter den Bunkern *b*, einen Kübel *d* auf dem Koksanfuhrgleis, einen Kübel auf halbem Weg zur Gicht und endlich einen Kübel auf der Gicht *e* in geöffnetem Zustand, dessen Inhalt in den Ofen gleitet. *c* ist die Antriebsmaschine für den Aufzug und *f* ein Gegengewicht, welches einen Verschlusskonus gegen die Gichtöffnung andrückt, wenn der Kübel die Gicht verlassen hat.

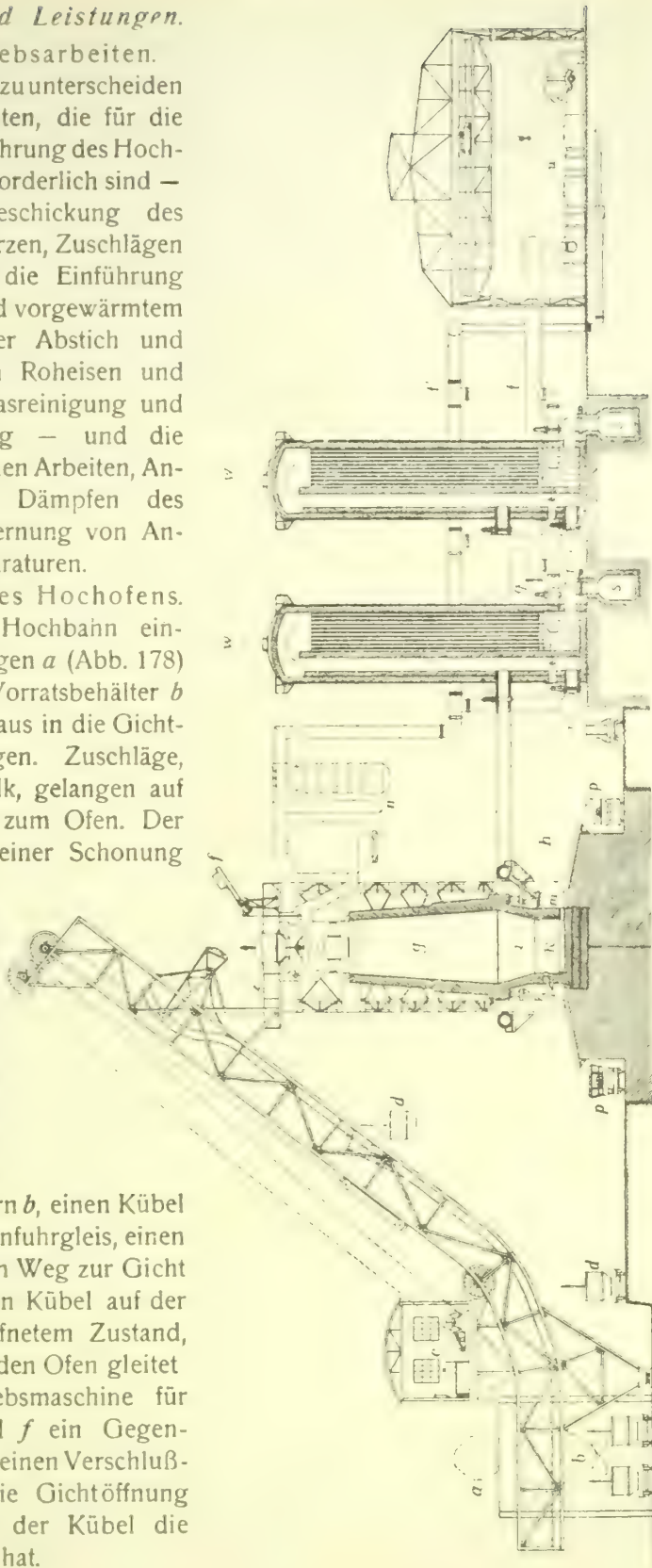


Abb. 178. Hochofengesamtanlage.

- | | | |
|---|--|----------------------------------|
| <i>a</i> Selbstentladender Eisenbahnwagen | <i>f</i> Hebel zum Antrieb des Gichtverschlusses | <i>l</i> Kaltwindleitung |
| <i>b</i> Füllrumpf | <i>g</i> Schacht | <i>l'</i> Gasleitung |
| <i>c</i> Elektrischer Aufzug | <i>h</i> Düsenstock | <i>u</i> Gasgebläsemaschine |
| <i>d</i> Begichtungskübel | <i>i</i> Rast | <i>v</i> Gasschieber |
| <i>e</i> Gichtbühne | | <i>w</i> Winderhitzer |
| | | <i>p</i> Roheisenpfanne (rechts) |
| | | <i>p'</i> Schlackenkübel (links) |
| | | <i>q</i> Kaltwindschieber |
| | | <i>r</i> Abgasschieber |
| | | <i>s</i> Essenkanal |
| | | <i>n</i> Gasreiniger |
| | | <i>o</i> Heißwindschieber |

Zur Ermittlung der geeigneten Mengenverhältnisse der aufgegebenen Rohstoffe pflegt man die Erze und Zuschläge zu wiegen, während der Koks im allgemeinen in geeigneten Hohlmaßen gemessen wird. Letzteres wird dem Wiegen deswegen vorgezogen, weil bei nassem Wetter der Koks sich voll Feuchtigkeit saugt, wodurch wohl das Gewicht, nicht aber das Volumen des Kokes beeinflusst wird. Soll eine Änderung des Mengenverhältnisses zwischen Brennstoff und Erz vorgenommen werden, so geschieht dies durch Änderung der Erzmenge, während der Kokssatz unverändert gehalten wird. Auch diese Maßnahme findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß das Gesamtvolumen einer Gicht (Koks + Erz + Zuschlag im richtigen Verhältnis) sich am wenigsten ändert, wenn das Gewicht des spezifisch schwersten Bestandteils, des Erzes, geändert wird. Die Kontrolle über die Beschickungsarbeiten geschieht am zweckmäßigsten selbsttätig, indem man durch geeignete, mit einem Uhrwerk in Verbindung stehende, selbstregistrierende Apparate ermittelt, zu welchen Zeiten die Gichtglocke sich gesenkt hat.

Gebläsewind. Der Wind gelangt von der Gebläsemaschine *u* (Abb. 178) in der Kaltwindleitung *t* zu den Winderhitzern *w*, von denen die linke Gruppe auf Wind, die rechte auf Gas steht. Durch den geöffneten Kaltwindschieber *q* tritt der Wind in den linken Apparat ein, verläßt ihn durch den Heißwindschieber *o* und tritt durch den Düsenstock *h* in den Hochofen. Gleichzeitig strömen die Gichtgase, die in der Gasreinigung *n* von Staub befreit worden sind, zu dem rechten Apparat. Hier sind das Gasventil *v*, die darüber liegende Luftklappe und der Essenschieber *r* geöffnet, so daß die verbrannten Gase Abzug zum Essenkanal *s* haben. Kalt- und Heißwindschieber dagegen sind geschlossen. Der Rest der Gichtgase wird zur Krafftleistung im Gasgebläse *u* ausgenutzt.

Abstich des Roheisens. Das Roheisen wird durch Öffnen des Stichloches *m* abgezogen und fließt entweder in vielfacher Verzweigung in ein Sandbett, wo es erstarrt und zerschlagen wird (Roheisenmasseln), oder es wird in flüssiger Form mit Hilfe des Transportwagens *p* zum Stahlwerk gefahren. Das erstere dieser beiden Verfahren wird hauptsächlich bei der Herstellung von Gießereiroheisen angewendet, da dieses als solches in den Handel kommt. Die einzelnen Roheisenmasseln sind mit Sand behaftet, der bei der späteren Verwendung des Roheisens hinderlich ist. Durch die Einführung von Gießmaschinen versuchte man diesen Übelstand zu vermeiden. Gießmaschinen, z. B. diejenige von ÜHLING, bestehen aus einer großen Zahl von gußeisernen Formen, die auf einer endlosen Kette befestigt sind. Das in einer Pfanne befindliche Roheisen wird langsam ausgegossen, während gleichzeitig die Formen vorbeigeführt werden. Nach der Erstarrung des Roheisens werden die Formen umgelegt und die herausfallenden Masseln aufgestapelt. Ist der Roheisenabstich beendet, so wird das Stichloch wieder durch einen Pfropfen verschlossen. Die Stichlochstampfmasse muß so beschaffen sein, daß sie zwar dem inneren Druck bei hoher Temperatur Widerstand leistet, aber nicht zu fest und hart wird, damit beim Öffnen des Stichloches nicht zu viel Arbeit erforderlich ist. Als Stampfmasse benutzt man vielfach eine Mischung aus tonhaltigem Sand, sog. Klebsand, mit etwas Koksabrieb. Der Verschluß des offenen Stichloches erfolgt vielfach auch mittels Stopfmaschine.

Abstich der Schlacke. Durch die LÜRMANNsche Schlackenform *l* fließt die gebildete Schlacke in den Schlackenwagen *p* und wird entweder zur Herstellung von Steinschotter, Schlackensand, Schlackenbausteinen benutzt oder auf die Halde gefahren. Basische Schlacken, die bei der Erzeugung von Gießerei- und Hämatitroheisen fallen, finden Anwendung zur Herstellung von Zement.

Anblasen. Ist ein neuer Ofen fertig gebaut, so muß zunächst das Mauerwerk langsam getrocknet werden. Dies geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man Körbe mit glühendem Koks so lange im Ofeninnern stehen läßt, bis das Mauerwerk warm geworden ist. Hierauf setzt man die Windformen ein und führt in den Ofen zunächst Koks mit etwa 20% Kalksteinzuschlag zur Verschlackung der Koksasche ein, weiterhin abwechselnde, gleich schwere Schichten von Koks mit normaler Beschickung, bis der Ofen angefüllt ist. Beim Einfüllen dürfen die aufgegebenen Stoffe nicht von der Gicht herabgestürzt werden, da sie sonst zerfallen und durch dichte Lagerung den Ofen verstopfen würden. Am besten bringt man an der Ofengicht Winden an und läßt die Stoffe in Körben ins Ofeninnere, wo sie gleichmäßig verteilt werden. Ist dies geschehen, so führt man Gebläsewind ein, zunächst kalten, dann allmählich wärmeren, bis der Koks sich zu entzünden beginnt. Zuerst muß mit geringem Winddruck geblasen werden, um zu verhüten, daß die Temperatur zu rasch steige und Oberfeuer entstehe. Erst wenn kein über die normale Beschickung hinausgehender Überschuß an Koks mehr im Ofen vorhanden ist, kann normaler Winddruck angewendet werden.

Ausblasen des Hochofens. Hierunter versteht man das Außerbetriebsetzen eines Ofens zum Zweck des Abbruches. Dies darf nicht etwa dadurch geschehen, daß man mit dem Aufgichten aufhört und den Ofeninhalt niedergehen läßt. Wollte man in dieser Weise verfahren, so würden die Gichtgase immer heißer werden und schließlich die Gichtverschlüsse gefährden. Auch würde die Gefahr eines Zusammenstürzens des sich allmählich erheizenden Ofenmauerwerks eintreten. Man pflegt Kalkstein aufzugeben, so daß nach dem Verbrennen der letzten Koksreste der Ofen teils mit gebranntem Kalk, teils mit unverändertem Kalkstein angefüllt ist.

Dämpfen des Hochofens ist eine zeitweilige Betriebsunterbrechung, wenn durch irgendwelche Gründe, Streik, Krieg u. dgl., dies nötig wird. Zu diesem Zweck werden nach dem Abstellen des Gebläsewindes die Formen entfernt und jede Öffnung und Fuge sorgfältig verschlossen, damit keine Luft eindringen kann. Das Ofeninnere bleibt dann nötigenfalls monatelang warm genug, um die Wiederaufnahme des Betriebs zum gewünschten Zeitpunkt zu ermöglichen.

Die Entfernung von Ofenbruch ist eine Arbeit, die bei solchen Öfen von Zeit zu Zeit erfolgen muß, in denen zinkhaltige Erze verarbeitet werden. Das Zink steigt bei diesen in Dampfform auf, oxydiert sich im Schacht und setzt sich als Zinkoxyd einige *m* unterhalb der Gicht fest. Diese Ansätze verhindern das gleichmäßige Niedergehen der Gichten und erfordern daher regelmäßige Beseitigung. Hierbei läßt man die Beschickungsoberfläche so weit sinken, daß die Ansätze zugänglich werden, deckt die Oberfläche mit Feinerz ab und sprengt nun mit langen Stahlmeißeln die Ansätze ab. Zum Schutz der Arbeiter führt man mit Hilfe von Ventilatoren kalte Luft ein. Auch bei zinkfreien Erzen können, durch fehlerhaften Ofengang hervorgerufen, Ansätze entstehen, die das sog. Hängen der Gichten zur Folge haben. Man bezeichnet hiermit die Unterbrechung des regelmäßigen Niedergehens der Beschickungssäule. Durch vorzeitige Verschlackung können im Schacht oder in der Rast sich halbgesinterte Massen festsetzen, die gewissermaßen als Widerlager dienen, gegen die sich die Beschickung stützt. Es können sich dann Gewölbe bilden, die das weitere Sinken der Beschickung vollkommen hindern und damit den Ofenbetrieb unterbrechen. Man versucht zunächst, durch rasch folgende Druckänderungen des Gebläsewindes das Gewölbe zum Zusammenbruch zu zwingen. Gelingt dies nicht, so muß die Stelle aufgesucht werden, an der sich aller Voraussicht nach die Stützpunkte befinden. Hier wird der Ofen aufgebrochen und heißer

Wind eingeblasen, um die Widerlager abzuschmelzen. Häufig muß man sogar dazu übergehen, energischere Mittel anzuwenden und durch Dynamitsprengungen die Widerlager zu beseitigen.

Ist etwa durch anhaltenden Rohgang der Ofen abgekühlt und haben sich vor dem Roheisenstichloch erstarrte Roheisenmassen festgesetzt, so gelingt es meist nicht mehr, mit Stahlwerkzeugen bis zum flüssigen Innern vorzudringen. In diesem Fall empfiehlt es sich, durch Anwendung des Sauerstoffschmelzverfahrens des KÖLN-MÜSENER BERGWERKS-A.-V. in Kreuzthal mittels einer Knallgasflamme die nötige Öffnung zu bewerkstelligen. Hierbei wird zuerst die betreffende Stelle bis zur Verbrennungstemperatur erhitzt und dann Sauerstoff unter Druck darauf geblasen, wobei durch die Oxydationswärme des verbrennenden Eisens das erstarrte Eisen zum Schmelzen gebracht wird.

b) Einfluß der Betriebsbedingungen auf den Hochofenprozeß.

Solange die Reduktionsvorgänge im Hochofen in geregelter Weise vor sich gehen und die Zusammensetzung seiner Erzeugnisse den für den betreffenden Betrieb maßgebenden Normen entspricht, arbeitet der Ofen mit Gargang. Jede Abweichung hiervon pflegt man als Rohgang zu bezeichnen. Werden die Betriebsbedingungen verändert, so verändert sich auch der Ofengang, die Zusammensetzung von Roheisen und Schlacke. Da der Hauptteil der Umsetzungen dort vor sich geht, wo die höchste Temperatur herrscht, wird man bei der Beurteilung irgend einer Maßnahme zunächst die Frage zu stellen haben, welche Einwirkung sie auf die Temperatur im Gestell hat.

Das Gewichtsverhältnis von Brennstoff zum Möller (Mischung von Erzen und Zuschlägen) ist in erster Linie bedingend für die Gestelltemperatur. Da man aus wirtschaftlichen Gründen mit einem möglichst niedrigen Brennstoffaufwand auszukommen bestrebt ist, wird man den für einen gegebenen Betrieb, d. h. zur Erzeugung eines Roheisens von bestimmter Zusammensetzung erforderlichen Mindestsatz feststellen. Wendet man weniger Brennstoff an, als diesem Mindestsatz entspricht, so sinkt die Gestelltemperatur, die Reaktionen verlaufen langsamer, und die Folge wird sein, daß zunächst der Siliciumgehalt des Roheisens sinkt. Ist durch zu niedrige Gestelltemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit sehr erheblich herabgesetzt, so bleibt auch die Reduktion der Oxyde des Eisens unvollkommen; diese lösen sich in der Schlacke, und es entsteht Rohgang. Da die Schlacke durch Eisenoxydul dunkel gefärbt wird, hat man ein einfaches Mittel an der Hand, durch Beobachtung der Farbe der Schlacke beginnenden Rohgang zu ermitteln und zeitig Abhilfe zu schaffen. Wird dagegen das Verhältnis vom Brennstoff zum Erz gegenüber dem normalen erhöht, so steigt die Gestelltemperatur, die Reduktionsvorgänge verlaufen rascher und vollständiger, und der Siliciumgehalt des Roheisens steigt. Übermäßige Steigerung des Brennstoffsatzes kann jedoch zu ernststen Störungen Veranlassung geben. Infolge der höheren Temperatur, mit der die Gase das Gestell verlassen, werden die höher liegenden Schichten der Beschickung stark erhitzt, so daß sie zu sintern beginnen. Diese vorzeitige Schlackenbildung in höheren Ofenteilen, die man vielfach als Oberfeuer bezeichnet, führt zu einer Schwächung der indirekten Reduktion zugunsten der direkten, auf deren Unwirtschaftlichkeit bereits hingewiesen worden ist. Auch pflegen durch das Oberfeuer Ansätze im Ofenschacht gebildet zu werden, die dem regelmäßigen Durchgang der Beschickung entgegenwirken.

Was die Art des Brennstoffs anbelangt, so kommt heutzutage praktisch nur noch Steinkohlenkoks in Frage. Wie eingangs erwähnt, benutzte man früher ausschließlich Holzkohle. Für die Qualität des Roheisens ist letzterer Brennstoff

naturgemäß sehr günstig, da er praktisch schwefelfrei ist und durch seine Anwendung eine der unbequemsten Verunreinigungen von dem Eisen ferngehalten wird. Infolge der Schwierigkeit, hinreichende Holzkohlenmengen zu beschaffen, ist der Holzkohlenbetrieb für Hochöfen fast verschwunden. Eine lange Zeit unerklärt gebliebene Erscheinung, die den Holzkohlenbetrieb von dem Koksbetrieb unterscheidet, ist der wesentlich niedrigere Brennstoffverbrauch bei der Anwendung von Holzkohle. Nach WÜST läßt sich diese Erscheinung dadurch erklären, daß infolge der porösen Beschaffenheit der Holzkohle vor den Formen die zunächst gebildete Kohlensäure weit rascher verschwindet als bei dem dichteren Koks. Hierdurch wird die Wiederoxydation des Eisens vor den Formen verringert, und es bleiben damit die durch indirekte Reduktion erzielten Vorteile erhalten.

Die Beschaffenheit der Erze vermag die Geschwindigkeit der Reduktionswirkungen zu erhöhen oder zu erniedrigen, je nachdem sie den Gasen den Zutritt erleichtert oder nicht. Poröse Erze sind demnach leicht, dichte Erze schwer reduzierbar. Übertriebene Porosität, die so weit geht, daß die Erze beim Transport zerfallen, ist ebenfalls ungünstig. Das Erzpulver füllt im Hochofen die Zwischenräume zwischen den einzelnen Brennstoff- und Erzstücken aus und erschwert den Gasen den Durchgang. Ist dieser behindert, so verläßt in der Zeiteinheit weniger Gas den Hochofen, und der Gang des letzteren wird verlangsamt. Außerdem wächst bei feinkörnigem (mulumigem) Erz die mit den Gasen als Gichtstaub fortgerissene Erzmenge.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Windtemperatur. Die Erfindung der Winderhitzung sowie der Nachweis dafür, daß erhöhte Windtemperatur auf den Hochofengang günstig einwirkt, ist auf NEILSON zurückzuführen, der im Jahre 1828 ein Patent auf das Verfahren erhielt. Einen besonderen Aufschwung nahm die Anwendung von erhitztem Wind, nachdem es FABER DU FAUR auf dem Wasseralfinger Werk gelang, die Gase dem Hochofen im unverbrannten Zustand zu entziehen und ihre Verbrennungswärme zur Vorwärmung des Windes nutzbar zu machen. Die Erfolge der Winderhitzung bestanden auffälligerweise darin, daß der Brennstoffverbrauch, auf die t Roheisen berechnet, sich in viel höherem Maße verringerte, als der durch den Wind mit eingebrachten Wärmemenge entsprach. Weiterhin erhöhte sich die Leistungsfähigkeit des Ofens, indem die in 24 Stunden erzeugte Roheisenmenge stieg. Zur Erklärung der erzielten Vorteile ist zunächst zu beachten, daß infolge der höheren Windtemperatur die Temperatur in der Formebene steigt, die Reaktionen rascher verlaufen und vor den Formen die zunächst gebildete Kohlensäure rascher verschwindet. Die Wiederoxydation des niedertropfenden Eisens wird eingeschränkt, wodurch sich die daran anschließende direkte Reduktion des gebildeten Eisenoxyduls im Gestell erübrigt (WÜST). Infolge des niedrigeren Brennstoffaufwandes bei Anwendung von erhitztem Wind wird naturgemäß auch die Gasmenge bei gleicher Erzmenge kleiner. Das Gas wird sich daher vollständiger abkühlen und mit niedrigerer Temperatur den Ofen verlassen. Würde man durch übermäßige Steigerung der Windtemperatur eine immer weitergehende Ersparnis an Brennstoff zu erreichen suchen, so würden schließlich die Erze infolge der verringerten Gasmenge zu wenig vorbereitet im Gestell anlangen und Rohgang entstehen lassen.

Außer der Windtemperatur ist auch der Feuchtigkeitsgrad des Windes von Einfluß auf die Temperatur im Gestell. In Gegenwart von Kohle zerlegt sich bei hohen Temperaturen der Wasserdampf nach der Gleichung: $H_2O + C = H_2 + CO$. Diese Reaktion verläuft unter starkem Wärmeverbrauch und trägt demnach zur Erniedrigung der Gestelltemperatur bei. Außerdem wirkt der Wasserdampf, ebenso wie die Kohlensäure, oxydierend auf das Eisen ein: $H_2O + Fe = H_2 + FeO$, so

daß feuchter Wind die Oxydation vor den Formen erhöht. Durch GAYLEY wurde auf einigen amerikanischen und englischen Werken die Windtrocknung eingeführt. Diese besteht darin, daß die Luft, bevor sie in die Winderhitzer übergeführt wird, in Eismaschinen eine Abkühlung erfährt, wodurch der Wasserdampf zum größten Teil ausfriert. Die zweifellos vorhandenen metallurgischen Erfolge haben indessen nicht vermocht, das Verfahren zur allgemeinen Einführung zu bringen, hauptsächlich wohl aus wirtschaftlichen Gründen.

5. Die Erzeugnisse des Hochofenprozesses.

a) Einteilung der Roheisenarten. Lange, bevor man den Einfluß der Fremdkörper erkannt hatte, unterschied man nach dem Gefüge graues, d. h. graphithaltiges, und weißes, d. h. graphitfreies, dafür aber carbidreiches Roheisen. Je mehr von dem gesamten Kohlenstoff als Graphit abgeschieden ist, umso weicher ist das Roheisen. Zu Gußwaren verarbeitet und dann Gußeisen genannt, soll es weich genug sein, um mit Werkzeugen bearbeitet werden zu können. Dies wird stets dann der Fall sein, wenn im Roheisen genügend Silicium enthalten ist, um hinreichende Graphitbildung zu gewährleisten. Weiterhin kann Holzkohlenroheisen vom Koksroheisen unterschieden werden, je nachdem bei der Verhüttung der Erze im Hochofen Holzkohle oder Koks gedient hat.

Bei einer andern Einteilung wird die Bestimmung des Roheisens zugrunde gelegt. Je nachdem es durch Gießen weiterverarbeitet oder durch Frischen in schmiebares Eisen übergeführt werden soll, unterscheidet man Gießereiroheisen und Frischereiroheisen.

Eine weitere Unterteilung des Gießereiroheisens erfolgt auf Grund seines Phosphorgehalts, indem man Hämatit mit weniger als 0,1 % Phosphor unterscheidet von gewöhnlichem Gießereiroheisen mit höheren Phosphorgehalten. Im Handel erfolgt die Klassierung des gewöhnlichen Gießereiroheisens nach Nummern (I, III, IV, V), deren Unterscheidung auf Grund des gröberen (I) oder feineren (V) Bruchgefüges geschieht. Diese nicht immer zuverlässige Klassierungsmethode wird neuerdings mehr und mehr durch Angaben der Zusammensetzung ersetzt (vgl. WÜST, *St. u. E.* 1903). Das Frischereiroheisen unterteilt man je nach dem Verwendungszweck in Puddel-, Bessemer-, Thomas- und Martin- oder Stahleisen. Spiegeleisen ist ein besonders manganreiches Roheisen, welches den Übergang zum Ferromangan bildet. Charakteristische Analysen verschiedener Roheisensorten sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Frischereiroheisen und Verschiedenes.

	Gesamt-C	Mn	Si	P	S	Cu
Puddelroheisen (lothringisch-luxemburgische Qualität)	3,3-3,6	0,3-0,6	0,2-0,8	1,5-2,0	--	--
Qualitätspuddeleisen	3,5-3,8	3,0-5,0	0,3-1,0	0,1-0,3	--	--
Thomasroheisen	3,5	1,0-1,5	unter 1,0	1,7-2,0	--	--
Bessemerroheisen	3,5	1,0	1,5-2,0	0,1	--	--
Spiegeleisen	4,07	4,75	0,20	0,08	0,05	n. best.
Spiegeleisen von den KRUPPSchen Eisenwerken	5,30	11,30	0,30	0,16	0,01	"
Krystallisiertes Eisenmangan von Oberhausen (1878)	5,53	75,43	0,06	Spur	Spur	"
Eisenmangan von PHÖNIX bei Ruhrort (1880)	6,94	76,95	0,02	0,24	n. best.	0,37
Siliciumspiegel von Middlesborough (<i>St. u. E.</i> 1889, 849)	1,39	19,25	12,25	0,05	Spur	0,01
Desgleichen von Terre-Noire (KERPELY, Eisen und Stahl auf der Weltausstellung zu Paris, 1878, 78)	2,05	20,50	10,20	0,18	n. best.	n. best.

b) Betrieb auf verschiedene Roheisensorten. Aus den früheren Frörterungen geht hervor, daß die Zusammensetzung des erfolgenden Roheisens außer von der Zusammensetzung der verhütteten Erze von den Betriebsbedingungen abhängig ist. Zu diesen gehören hauptsächlich die Zusammensetzung der Schlacke und das Gewichtsverhältnis des Brennstoffs zum Erz. Soll z. B. ein siliciumreiches Roheisen erzielt werden, so ist umsomehr Brennstoff aufzuwenden, je höher der Siliciumgehalt sein soll. Handelt es sich um die Erzeugung eines manganreichen Roheisens, so ist außer genügendem Mangangehalt der Beschickung umsomehr Brennstoff aufzuwenden, je mehr Mangan in dem Roheisen enthalten sein soll.

Ferrosilicium. Die Reduktion der Kieselsäure kann nur direkt durch Kohlenstoff erfolgen unter gleichzeitigem erheblichen Wärmeverbrauch (vgl. Zusammenstellung S. 373). Während für normale Siliciumgehalte von etwa 1% ein Brennstoffaufwand von 100 kg für die *t* Roheisen genügt, steigt dieser auf etwa 300 kg für die *t* Ferrosilicium mit 12% Silicium. Höherprozentige Eisen-Siliciumlegierungen werden im elektrischen Ofen hergestellt (s. Silicide). Die Schlacke muß stark sauer sein. Würde man lediglich einen hohen Kieselsäuregehalt einführen, so würde das Roheisen zu schwefelreich ausfallen; man muß daher hinreichende Kalkmengen zuschlagen und diese mit Tonerde neutralisieren, um die Kieselsäure für die Reduktion frei zu bekommen. Nachstehend sind 2 Schlackenzusammensetzungen angegeben, die bei der Herstellung von 14% igem Ferrosilicium fielen (LEDEBUR).

Beispiele für die Zusammensetzung der Schlacke bei der Darstellung von Ferrosilicium.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	S	Ca	Alkalien und Verlust
Schlacke I bei 14% igem Fe-Si	33,10	24,56	25,92	6,97	0,31	0,37	3,45	4,31	1,01
" II " " "	27,70	26,70	34,69	3,45	Spur	Spur	2,45	3,08	1,93

Graues Roheisen. Das graue Roheisen ist durch einen gewissen Siliciumgehalt ausgezeichnet, der indessen wesentlich niedriger ist als derjenige des Ferrosiliciums. Infolgedessen kann auch der Brennstoffaufwand verringert werden; er beträgt 110–140 kg für die *t* Roheisen, je nach dem Siliciumgehalt. Die Schlacke kann tonerdearm sein und ist daher leichter schmelzbar. Die Grenzen, innerhalb deren sich die Zusammensetzung der bei Gießereiroheisen fallenden Schlacken zu bewegen pflegt, sind: Kieselsäure 30–35%; Tonerde 15–10%; Basen 50–55%.

Einige Beispiele für die Zusammensetzung dieser Art von Schlacken sind in nachstehender Tabelle aufgeführt (LEDEBUR, MATHESIUS).

Name des Hochofenwerkes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO	CaS	Silicierungsgrad
1. Mülheim a. d. Ruhr (1895)	31,72	13,07	2,03	46,47	n. best.	1,09	4,14	0,83
2. Hörde	29,45	12,83	8,10	39,78	1,95	0,54	8,20	0,74
3. Hörde	29,40	11,70	11,54	36,11	0,20	0,80	9,08	0,76
4. Luxemburg	37,38	10,94	1,99	46,14	0,72	1,00	n. best.	1,0

1. Beim Betrieb auf Hämatitroheisen (St. u. E. 1895, 153); 2. Bessemerroheisen Nr. I, in Hörde untersucht; 3. Gießereiroheisen Nr. I, in Hörde untersucht; 4. bei Verhüttung von Minette.

Wird der Hochofen mit Holzkohlen betrieben, so brauchen die Schlacken nicht wie beim Kokshochofenbetrieb mit Rücksicht auf den Schwefel besonders kalkreich zu sein. Derartige Schlacken pflegen Kieselsäuregehalte bis zu 65% bei einer Summe der Basen bis herunter zu 30% zu enthalten. Allerdings darf mit Rücksicht auf die Schmelzbarkeit der Tonerdegehalt 10% in der Regel nicht übersteigen.

Weißes Roheisen. Roheisensorten, die zur Verhinderung der Graphithildung möglichst wenig Silicium enthalten sollen, verlangen in erster Linie möglichst niedrige Gestelltemperatur. Durch Verringerung des Verhältnisses von Brennstoff zum Erz ist man in der Lage, diese Bedingung zu erfüllen; jedoch ist hierbei zu beachten, daß die Gefahr für die Bildung von Versetzungen im Hochofen steigt. Die Schlacke muß daher besonders leicht schmelzbar sein, und man gattiert die Erze und Zuschläge derart, daß bei mäßigem Tonerdegehalt etwa eine Singulosilicatschlacke entsteht. Sind die Erze arm an Mangan, so ist infolge der niedrigen Gestelltemperatur die Reduktion der Eisenoxyde in der Regel nicht so vollständig wie bei den vorher besprochenen Roheisensorten, und man muß einen etwas höheren Eisengehalt der Schlacke, also einen entsprechenden Eisenverlust, mit in Kauf nehmen. Bei manganhaltigen Erzen ist im allgemeinen die Eisenreduktion vollständiger, dafür findet sich jedoch ein gewisser Mangangehalt in der Schlacke vor, wie die nachstehenden Beispiele erkennen lassen. Die Zusammensetzung der Schlacken bewegt sich bei Kokshochöfen im allgemeinen innerhalb folgender Grenzen:

Kieselsäure 30–40 %; Tonerde 10–5 %; Basen 60–55 % (LEDEBUR).

Beispiele für die Zusammensetzung von Schlacken beim Betrieb auf weißes Roheisen.

	Al_2O_3	Al_2SiO_5	MgO	CaO	MnO	FeO	CaS	Sili- cierungs- grad
Durchschn. Zusammensetzung der im niederrh.-westf. Bezirk beim Betrieb auf phosphorarmes Puddelroheisen fallenden Schlacken (1895).	34,0	7,0	6,0	41,0	4,0	1,0	3,0	1,0
UNION, Dortmund (1883), Thomasroheisen	34,82	8,52	5,52	40,52	5,47	0,20	5,01	1,0

Spiegeleisen. Der charakteristische Bestandteil für Spiegeleisen ist das Mangan, das bis zu 20% darin vorhanden sein kann. Da die Reduktion des Mangans schwieriger ist als diejenige des Eisens, wird die Reduktion des letzteren praktisch vollendet sein, bevor diejenige des Mangans einen erheblichen Umfang annehmen kann. Ein Teil des Mangans wird unreduziert in der Schlacke zurückbleiben, u. zw. umsomehr, je saurer diese ist. Man wendet daher zur Förderung der Manganreduktion hochbasische Schlacke und hohen Brennstoffsatz an. Trotzdem ist es nicht möglich, mehr als etwa $\frac{2}{3}$ des gesamten Mangangehalts der Beschickung in das Roheisen überzuführen, der Rest wird verschlackt. Hieraus ergibt sich auch die Notwendigkeit, mit dem Mangangehalt des Roheisens denjenigen der Schlacke zu erhöhen.

Die Zusammensetzung der Kokshochofenschlacke beim Betrieb auf Spiegeleisen schwankt in folgenden Grenzen (LEDEBUR):

Kieselsäure 30 %; Tonerde 10 %; Manganoxydul 5–15 % (mit dem Mangangehalt des Roheisens steigend); Kalk, Magnesia 55–45 %.

Ausführliche Beispiele sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

Name des Werkes	Mn-Gehalt des Roheisens	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Mn	FeO	CaS + BaS	Sili- cierungs- grad
Georgs-Marienhütte (1883)	4,75	30,65	9,18	7,58	40,25	2,97	1,54	7,46	0,8
Maximilianshütte (1896)	9,0	32,70	8,01	7,69	32,15	8,07	0,41	9,51	1,1
Hörde (1883)	10–12	29,00	8,11	7,14	43,05	7,04	0,42	3,74	0,8
Niederrheinisches Werk	16	37,72	8,04	6,30	31,30	11,51	0,20	4,80	1,1

Ferromangan. Steigt der Mangangehalt des Roheisens über 20 %, so entsteht das Ferromangan. Der Hochofenprozeß gestattet, Ferromangan mit 80 % *Mn* und darüber herzustellen, wenn der Mangangehalt der Beschickung sowie der Brennstoffsatz hinreichend hoch gehalten werden. Letzterer steigt bis zu 300 kg Koks und mehr pro t Roheisen bei der Herstellung der 80 % igen Legierung.

6. Berechnungen.

1. Möllerberechnung. Unter Möller versteht man die in den Hochofen eingeführte Mischung von Erzen und Zuschlägen. Seine durchschnittliche Zusammensetzung muß so beschaffen sein, daß die Oxyde, soweit sie nicht reduziert werden, eine für die betreffenden Verhältnisse passende Schlacke ergeben. Da in den seltensten Fällen ein Erz selbstgehend ist, d. h. die neben den Oxyden des Eisens vorhandenen Oxyde in einem solchen Verhältnis besitzt, daß die gewünschte Schlacke entsteht, müssen verschiedene Erzsorten oder Erz und Zuschlag gemischt werden; die Ermittlung der Gewichtsverhältnisse, mit denen die einzelnen Erze und Zuschläge an dem Möller teilnehmen, bezeichnet man als Möllerberechnung. Von den verschiedenen Verfahren sei hier nur auf die graphische Möllerberechnung von MATHESIUS eingegangen. Wegen der älteren Verfahren von MRAZEK, PLATZ und BLUM sei auf die Literatur (LEDFBUR, Eisenhüttenkunde) verwiesen.

Zur graphischen Darstellung der Zusammensetzung von Hochofenschlacken werden Dreieckskoordinaten benutzt, bei denen Kieselsäure, Tonerde und die Summe der basischen Oxyde ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}$) in % der Summe Kieselsäure + Tonerde + Basen aufgetragen werden. Eine Schlacke von der Zusammensetzung:

$$\text{SiO}_2 = 36,78 \% ; \text{Al}_2\text{O}_3 = 19,50 \% ; \text{CaO} = 36,24 \% ; \text{MgO} = 2,23 \% ; \text{MnO} = 0,74 \% ; \\ \text{FeO} = 2,72 \% ; \text{CaS} = 1,08 \%$$

würde folgende Dreieckskoordinaten haben:

$$\text{SiO}_2 = 37,36 ; \text{Al}_2\text{O}_3 = 19,79 ; \text{Basen} = 42,85.$$

Auf Abb. 179 sind in dem die verschiedenen Schlackenzusammensetzungen darstellenden Dreieck Basen- SiO_2 - Al_2O_3 3 Felder eingezeichnet. Innerhalb des mit strichpunktlierten Begrenzungslinien versehenen Feldes liegen diejenigen Schlacken, die bei der Herstellung von grauem Roheisen fallen; die gestrichelten Linien geben die Grenzen für die Schlackenzusammensetzung bei weißem und die punktierten diejenigen für Ferromangan an. Die Möllerberechnung kann verschiedene Fragen zu lösen haben.

1. Es sei zu ermitteln, ob ein gegebenes Erz selbstgehend ist oder nicht. Die Zusammensetzung des Erzes, eines Sphärosiderits, sei folgende:

$$\text{Erz A: } \text{Fe} = 24,10 \% ; \text{Mn} = 4,70 \% ; \text{SiO}_2 = 10,13 \% ; \text{Al}_2\text{O}_3 = 4,40 \% ; \text{CaO} = 9,72 \% \\ \text{MgO} = 3,65 \% ; \text{S} = 0,15 \% ; \text{P} = 0,01 \%$$

Aus diesen Zahlenwerten ermittelt man zunächst die Gewichtsmengen derjenigen Oxyde, die an der Schlackenbildung teilnehmen. Es sind dies Kieselsäure, Tonerde, Kalk und Magnesia, ferner $\frac{2}{3}$ des Manganoxyduls. Die Schlackenbildner sind demnach:

$$\text{SiO}_2 = 10,13 ; \text{Al}_2\text{O}_3 = 4,40 ; \text{Basen} = 9,72 + 3,65 + 4,04 = 17,41.$$

100 kg Erz liefern also $10,13 + 4,40 + 17,41 = 31,94$ kg Schlacke von folgender prozentualer Zusammensetzung: $\text{SiO}_2 = 36,71 ; \text{Al}_2\text{O}_3 = 13,83 ; \text{Basen} 54,46$.

Diese letzteren Zahlenwerte seien im folgenden als Dreieckskoordinaten bezeichnet. Sie werden in das Schlackendreieck eingetragen, und es ergibt sich A als darstellender Punkt der vom Erz A gelieferten Schlacke. Wie ersichtlich, liegt dieser Punkt innerhalb der Grenzen für die zulässige Zusammensetzung sämtlicher Schlackenarten. Das Erz kann daher ohne Zuschläge im Hochofen verarbeitet werden; es ist selbstgehend.

2. Zwei Erze, von denen keines selbstgehend ist, sollen gemeinschaftlich verhüttet werden. Es ist zu ermitteln, in welchem Verhältnis die Mischung zu erfolgen hat.

Die Zusammensetzung der Erze sei folgende:

	Fe	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
Erz B, Brauneisenerz . . .	49,12	3,00	9,35	0,91	0,15	0,11	0,09
„ C, „ . . .	26,64	3,73	4,41	1,80	19,34	0,56	1,13

Die schlackenbildenden Oxyde berechnen sich zu:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Basen	Summe	Dreieckskoordinaten		
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Basen
Erz B	9,35	0,91	2,84	13,10	71,37	6,94	21,69
" C	4,41	1,80	22,10	29,31	15,06	6,14	78,80

In Abb. 179 stellen die Punkte *B* und *C* die Schlackenpunkte der beiden Erze dar. Beide Punkte liegen außerhalb der Schlackenfelder. Kemes der Erze kann also für sich allein verhüttet werden. Mischt man dagegen die Erze, so liegt die Zusammensetzung der Schlacke irgend einer derartigen Mischung auf der geraden Verbindungslinie *BC*. Wie ersichtlich, durchschneidet diese die Schlackenfelder. Alle diejenigen Erzmischungen, die eine Schlacke liefern, deren Zusammensetzung innerhalb der Schlackenfelder liegt, sind demnach zulässig. Es sei nun von allen zulässigen Zusammensetzungen eine solche, etwa *X*, herausgegriffen und also die Bedingung gestellt, die Erzmischung müsse die

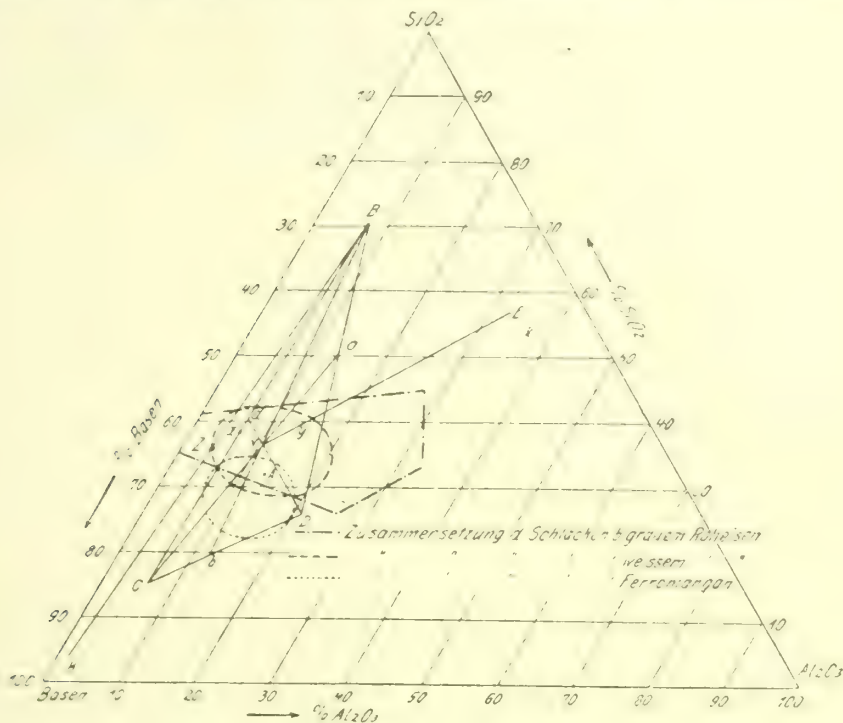


Abb. 179. Graphische Möllerberechnung nach MATHESIUS.

Schlacke *X* (SiO₂ = 38,3%; Basen = 55%; Al₂O₃ = 6,7%) ergeben. Es läßt sich nun leicht nachweisen, daß die Schlacken *B* und *C* dann eine Mischung von der Zusammensetzung *X* liefern, wenn

sie in folgendem Gewichtsverhältnis gemischt werden¹: $\frac{B}{C} = \frac{CX}{BX} = \frac{47}{65}$.

Die Mischung der Erze muß also derart erfolgen, daß Erz *B* 47 Gew.-T. Schlacke liefert und Erz *C* 65 T. Um 1 T. Schlacke aus Erz *B* zu erhalten, müssen $\frac{100}{13,1} = 7,63$ T. Erz aufgewendet werden; die entsprechende Zahl von Erz *C* ist $\frac{100}{29,31} = 3,41$. Demnach sind, um die geeignete Mischung zu erhalten, folgende Gewichtsverhältnisse anzuwenden:

Erz *B*: $7,63 \times 47 = 358$ T., Erz *C*: $3,41 \times 65 = 222$ T.

Die Erzmischung besteht demnach aus rund 62% Erz *B* und 38% Erz *C*

Beweis:

62 T. Erz *B* liefern $\frac{9,35 \times 62}{100} = 5,79$ SiO₂, $\frac{0,91 \times 62}{100} = 0,563$ Al₂O₃ und $\frac{2,84 \times 62}{100} = 1,76$ Basen
 38 " " *C* " $\frac{4,41 \times 38}{100} = 1,68$ " $\frac{1,8 \times 38}{100} = 0,682$ " " $\frac{22,10 \times 38}{100} = 8,38$ "

¹ Diese und die folgenden Zahlenwerte wurden auf der Originalzeichnung abgemessen, die doppelt so groß war wie Abb. 179.

Die Schlacke enthält: 6,97 SiO_2 , 1,245 Al_2O_3 und 10,14 Basen, oder in %: 38,1 SiO_2 , 6,7 Al_2O_3 und 55,2 Basen.

3. Drei Erze sollen verhüttet werden, u. zw. die Erze B und C mit einem dritten D von folgender Zusammensetzung:

	Fe	Mn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P
Erz D	45,25	5,03	4,35	3,54	4,69	1,53

Die Schlackenbildner und Dreieckskoordinaten dieses Erzes berechnen sich nach dem früheren, wie folgt:

	Schlackenbildner			Summe	Dreieckskoordinaten		
	SiO_2	Al_2O_3	Basen		SiO_2	Al_2O_3	Basen
Erz D	4,35	3,54	8,89	16,78	25,86	21,09	53,05

Im Dreieck Abb. 179 entspricht dieses Erz dem Punkt *D*.

Die Zusammensetzung der Schlacken aller möglichen Gemische der 3 Erze B, C und D liegen innerhalb des Dreiecks *BCD*. Gewählt sei die Schlacke *Y* ($\text{SiO}_2 = 36,4\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,6\%$; Basen 53,0%). Soll aus den Bestandteilen *B*, *C* und *D* eine Mischung von der Zusammensetzung *Y* erzielt werden, so erhält man die einzelnen Mengen durch folgende Konstruktion: Man verbindet *Y* mit den Punkten *B*, *C*, *D* durch gerade Linien. Für jedes Dreieck gilt folgende Gleichung:

$$\frac{bY}{bB} + \frac{cY}{cC} + \frac{dY}{dD} = 1$$

Wählt man die Schlackenmengen so, daß die Gewichtsmengen *B*:*C*:*D* sich verhalten wie die Längenverhältnisse $\frac{bY}{bB} : \frac{cY}{cC} : \frac{dY}{dD}$, so erhält man eine mittlere Zusammensetzung *Y*.

Die aus der Abbildung sich ergebenden Zahlenwerte sind: $\overline{Cc} = 79,5$; $\overline{cY} = 31,8$; $\overline{Bb} = 98,0$; $\overline{bY} = 32,2$; $\overline{Dd} = 29,0$; $\overline{dY} = 7,8$. — *B*:*C*:*D* = $\frac{32,2}{98} : \frac{31,8}{79,5} : \frac{7,85}{29,0} = 32,8:40,1:27,1$.

Hieraus ergeben sich folgende Erzmengen:

$$\begin{aligned} 32,8 \text{ T. Schlacke werden geliefert von } \frac{32,8}{13,10} &= 251 \text{ T. Erz B;} \\ 40,1 \text{ " " " " " } \frac{40,1}{22,10} &= 182 \text{ " " C;} \\ 27,1 \text{ " " " " " } \frac{27,1}{16,78} &= 162 \text{ " " D.} \end{aligned}$$

595

Der anzuwendende Möller hat demnach in abgerundeten Zahlen aus 43% Erz B, 30% Erz C und 27% Erz D zu bestehen.

4. Vier oder mehr Erze sind zu verhütten. In diesem Fall kann die Schlacke von bestimmter Zusammensetzung durch unendlich viele Mischungsverhältnisse erzielt werden. Man kann daher noch eine weitere Bedingung stellen, z. B. diejenige, daß 2 Erze in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen müssen. Auf Grund dieses Verhältnisses ermittelt man die Zusammensetzung der Mischung dieser beiden Erze, und es liegt alsdann Fall 3 (3 Erze) vor. Sind noch mehr Erze vorhanden, so können weitere Bedingungen gestellt werden, die vielfach auch wirtschaftlicher Natur sein werden.

5. Es ist zu ermitteln, wieviel Kalksteinzuschlag gegeben werden muß, um ein Erz allein zu verhütten. Es sei das stark saure Erz B vorgesehen, sowie Kalkstein von folgender Zusammensetzung:

$\text{SiO}_2 = 2,10\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,75\%$; $\text{CaO} = 52,33\%$; $\text{MgO} = 1,81\%$.

Die Schlackenbildner und Dreieckskoordinaten des Kalksteins sind:

Schlackenbildner			Summe	Dreieckskoordinaten		
SiO_2	Al_2O_3	Basen		SiO_2	Al_2O_3	Basen
2,10	0,75	54,14	56,99	3,72	1,32	94,96

In Abb. 179 stellt *K* den Schlackenpunkt für Kalkstein dar. Wählt man *Z* ($\text{SiO}_2 = 36\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4\%$; Basen = 60%) als Zusammensetzung für die zu erzeugende Schlacke, so müssen folgende Schlackenmengen geliefert werden:

Von Erz B: *KZ* = 67 T., von Kalkstein: *ZB* = 73 T.

67 T. Schlacke werden geliefert von $\frac{67}{13,1} = 5,12$ T. Erz

73 " " " " " $\frac{73}{56,99} = 1,28$ " Kalkstein.

Der Möller besteht demnach aus: $\frac{5,12 \cdot 100}{5,12 + 1,28} = 80\%$ Erz B und $\frac{1,28 \cdot 100}{5,12 + 1,28} = 20\%$ Kalkstein.

6. Bei einem gegebenen Möller (Beispiel 3) ist zu ermitteln, welche Veränderung die Schlacken-zusammensetzung Y durch die Koksasche erfährt. Letztere möge folgende Zusammensetzung aufweisen: Koksasche (E): $Fe = 15,55$; $SiO_2 = 52,96$; $Al_2O_3 = 16,96$; $CaO = 10,08$.

Auf dem Diagramm Abb. 179 ist E der entsprechende Punkt.

Die Verschiebung der Schlacken-zusammensetzung muß in der Richtung YE auf der geraden Verbindungslinie der Punkte Y und E liegen. Der Betrag, um den diese Veränderung stattfindet, ergibt sich aus dem auf anderem Weg zu ermittelnden Verhältnis der Koks menge zur Möllermenge und dem Aschengehalt des Koks. Es möge sich hieraus berechnen, daß auf 100 T. der vom Möller gelieferten Schlacke 250 T. Koks entfallen, die ihrerseits 25 T. Asche oder 20 T. Schlacke liefern.

Die auf Grund der Koksasche erfolgte Veränderung der Schlacken-zusammensetzung erhält man durch Teilung der Strecke YE im Verhältnis 20:100. Die korrigierte Schlacken-zusammensetzung wird durch den Punkt Y' gegeben.

2. Berechnung des Ausbringens. Unter Ausbringen versteht man das Verhältnis der beim Hochofenprozeß gewonnenen Metallmenge, bezogen auf 100 T. des aufgegebenen Möllers. Bei einem gargehenden Hochofen wird praktisch die Gesamteisenmenge reduziert, und es gehen nur geringe Mengen von Eisen mit der Schlacke verloren. Folgende Werte können für die Berechnung angenommen werden (nach Hütte für Eisenhüttenleute, S. 523):

Von 100 kg Phosphor in der Beschickung gehen 100	kg in das Roheisen über
„ „ Kupfer „ „ „	100 „ „ „ „ „
„ „ Chrom „ „ „	66 „ „ „ „ „
„ „ Arsen „ „ „	66 „ „ „ „ „
„ „ Mangan „ „ „	66 ² „ (bei Ferromangan 50–60 kg)
„ „ Titan „ „ „	6–10 „ in das Roheisen über
„ „ Schwefel „ „ „	„ sehr verschiedene Mengen, je nach dem Ofengang,
„ Blei und Zink geht nichts in das Roheisen über.	

Bei der Berechnung des Ausbringens ist weiterhin zu beachten, daß das Roheisen Kohlenstoff und Silicium auflöst, u. zw. verschiedene Mengen je nach Zusammensetzung der Schlacke, Temperatur und Ofengang. Beispiele für die Kohlenstoff- und Siliciumgehalte verschiedener Roheisensorten sind aus Tabelle 2 auf S. 397 zu ersehen. Weiterhin ist zu beachten, daß Teile der Beschickung mit Gichtgasen den Hochofen verlassen und so das Ausbringen verringern.

3. Stoff- und Wärmebilanz. Die Stoffbilanz bezweckt die zahlenmäßige Ermittlung der Verteilung sämtlicher mit dem Möller, dem Brennstoff und der Luft eingeführten Stoffe in die Erzeugnisse des Ofens: Roheisen, Schlacken, Gase, Gichtstaub. Die Feststellung dieser Zahlenwerte gibt einen wertvollen Anhalt über den Ofengang. Ebenso wird mit der Aufstellung der Wärmebilanz ermittelt, wie die gesamte Wärmemenge sich auf die einzelnen Vorgänge verteilt.

Infolge der Wichtigkeit, welche derartige Berechnungen für den Hochofenbetrieb haben, sei im nachstehenden die Stoff- und Wärmebilanz eines modernen, auf Thomasroheisen betriebenen Hochofens nach GILLHAUSEN wiedergegeben.

Beispiel einer Hochofenbilanz.

Es wurden bei dem vorliegenden Versuch folgende Rohstoffe aufgegeben:

Minetteerz	1 154 980 kg	Grängesberg-Erz	1 105 470 kg
Rohspat	920 980 „	Koks	2 222 050 „
Lahn-Erz	920 980 „	Kalkstein	256 880 „
	Phosphatkalk		305 400 kg.

Hieraus wurden erzeugt: Roheisen 1 760 020 kg, Staub 106 250 kg.

Mittlere Roheisenanalyse: 0,55% Si ; 1,64% Mn ; 1,65% P ; 0,155% S ; 0,107% Cu ; 3,21% C .

Mittlere Gasanalyse: 8,01% CO_2 ; 32,94% CO ; 0,76% CH_4 ; 1,68% H ; 56,61% N .

Die Temperatur der Luft betrug 6,5°, die des heißen Windes 700° und die der Gase 207°. Der Barometerstand war 769,7 mm. Der Ofen hatte 604,5 cbm Inhalt. Der Kühlwasserverbrauch betrug 21 918 cbm.

Die hierher gehörigen mittleren Analysen und Stoffmengen sind in den Tabellen 3 und 4 gegeben.

Gasmenge. Die Gase enthalten 41,71% C-haltige Bestandteile, 1 cbm also $0,535955 \times 0,4171 = 0,223355$ kg C. Aus dem Koks kommen 948,11 kg, aus dem Möller 109,60 kg, ins Eisen gehen 32,10 kg C. Es bleiben also $1025,61$ kg, die $1025,61 : 0,223355 = 4587,83$ cbm Gas ergeben. Folgendes sind die Mengen in cbm und kg.

367,48 cbm = 722,17 kg CO₂; 34,87 cbm = 24,97 kg CH₄; 1511,23 cbm = 1888,94 kg CO;
77,07 cbm = 6,94 kg H; 2597,17 cbm = 3257,89 kg N.

Windmenge. In den Gasen sind 2597,17 cbm N, im Koks 12,88 kg = 10,30 cbm enthalten.
Die bleibenden 2586,87 cbm entsprechen $2586,87 : 0,79 = 3274,52$ cbm Luft von 0° und 760 mm,
worin 687,65 cbm O₂ auf 1 cbm Luft, gemessen bei 13° und 769,7 mm, kommen 7,58 g H₂O und
1,46 g CO₂. Dieses cbm nimmt bei 0° und 760 mm nur noch $\frac{1 \cdot 769,7 \cdot 273}{760 \cdot 286} = 0,9667$ cbm ein. Die
errechnete Luftmenge enthält $\frac{3274,52 \cdot 758}{0,9667 \cdot 1000} = 25,68$ kg H₂O und analog 4,94 kg CO₂, die jedoch
unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 3. Mittlere Analysen zur Hochofenbilanz.

	Minette	Rohspat	Lahn-Erz	Granges- berg-Erz	Kalk	Phosphat- kalk	Koks	Schlacke (gefallene)	Staub
Fe ₂ O ₃	34,12	1,37	54,85	61,21	1,48	1,16	1,79	—	11,14
FeO	4,95	44,18	0,56	23,17	—	—	—	1,77	33,80
MnO	0,27	8,52	1,37	0,20	—	—	0,03	4,24	1,87
CaO	19,14	0,78	2,14	3,63	52,08	45,42	0,30	38,98	13,00
MgO	1,25	2,29	0,61	1,78	1,04	0,60	0,14	5,01	0,87
SiO ₂	7,22	7,60	15,16	5,25	2,26	1,91	4,48	32,52	8,62
Al ₂ O ₃	3,64	0,57	3,63	1,99	0,23	0,67	3,06	13,11	4,07
P ₂ O ₅	1,44	0,025	1,29	2,07	—	8,43	0,07	0,56	2,82
SO ₃	0,078	—	0,033	—	—	0,52	—	—	0,10
S	0,097	0,42	0,074	—	—	—	—	—	0,27
CaS	—	—	—	—	—	—	—	3,97	—
ZnO	0,090	—	0,106	—	—	—	—	—	0,29
CuO	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	16,04	34,03	2,02	0,27	42,09	27,84	—	—	5,68
C	—	—	—	—	—	—	75,92	—	17,22
N	—	—	—	—	—	—	1,02	—	—
H	—	—	—	—	—	—	0,42	—	—
Asche	—	—	—	—	—	—	10,19	—	—
H ₂ O chem.	3,00	—	4,66	0,28	—	0,42	—	—	—
H ₂ O mech.	8,46	0,46	13,18	0,76	0,96	12,92	11,72	—	—
Fe	27,70	34,84	38,80	60,83	0,85	0,78	1,25	1,37	34,00
Mn	0,21	6,60	1,06	0,16	—	—	0,025	3,28	1,53
P	0,63	0,011	0,56	0,92	—	3,66	0,03	0,24	1,23
S Ges.	0,131	0,42	0,088	0,035	—	0,20	1,08	1,76	0,31
Cu	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4. Stoffmengen in kg auf 1 t Roheisen bei der Hochofenbilanz.

	Minette	Rohspat	Lahn-Erz	Granges- berg-Erz	Kalk	Phosphat- Kalk	Koks	Summe	Staub	Schlacke	Roheisen
Menge	656,23	523,28	523,28	628,10	145,95	173,52	1262,51	—	60,37	750,22	1000,00
Fe ₂ O ₃	223,90	7,17	287,02	384,46	1,78	2,01	22,60	928,94	6,72	—	—
FeO	32,48	231,18	2,93	145,53	—	—	412,12	20,40	13,28	—	—
MnO	1,77	44,58	7,17	1,26	—	—	0,38	55,16	1,13	31,81	—
CaO	125,60	4,08	11,20	22,80	76,01	78,81	3,79	322,29	7,85	286,47	—
MgO	8,20	11,98	3,19	11,18	1,52	1,04	1,77	38,88	0,52	38,36	—
SiO ₂	47,38	39,77	79,33	32,97	3,30	3,31	56,56	261,62	5,20	244,09	12,33
Al ₂ O ₃	23,89	2,98	18,99	12,50	0,34	1,16	38,63	98,49	2,46	96,03	—
P ₂ O ₅	9,450	0,131	6,750	13,00	—	14,628	0,884	44,843	1,702	4,20	—
SO ₃	0,512	—	0,173	—	—	0,902	—	1,587	0,060	—	—
S	0,636	—	0,387	—	—	—	—	1,023	0,163	—	—
ZnO	0,59	—	0,55	—	—	—	—	1,14	0,17	—	—
CuO	—	1,31	—	—	—	—	—	1,31	—	—	—
CO ₂	105,26	178,07	10,57	1,69	61,43	48,31	—	405,33	3,43	—	—
C	—	—	—	—	—	—	958,50	958,50	10,39	—	32,10
N	—	—	—	—	—	—	12,88	12,88	—	—	—
H	—	—	—	—	—	—	5,30	5,30	—	—	—
Asche	—	—	—	—	—	—	128,65	128,65	—	—	—
H ₂ O chem.	19,69	—	24,38	1,76	—	0,73	—	46,56	—	—	—
H ₂ O mech.	55,52	2,41	68,97	4,77	1,40	22,42	147,97	303,40	—	—	—
Fe	181,77	182,31	203,03	382,01	1,24	1,35	15,78	967,49	20,52	10,32	926,58
Mn	1,38	34,54	5,55	1,00	—	—	3,15	45,02	0,92	—	16,40
P	4,134	0,057	2,930	5,778	—	6,351	0,379	19,629	0,742	1,830	16,500
S Ges.	0,860	2,198	0,460	0,220	—	0,347	13,635	17,720	0,190	15,980	1,550
Cu	—	1,05	—	—	—	—	—	1,05	—	—	1,07

Schlackenmenge. Im Roheisen sind 5,80 kg Si, die 12,33 kg SiO_2 entsprechen. Es bleiben für die Schlacke 244,00 kg SiO_2 . Ferner sind im Eisen 1,55 kg S, es bleiben 15,98 kg S, entsprechend 35,98 kg CaS, die 27,97 kg CaO ersetzen, so daß 286,47 kg CaO übrig bleiben. Die Mengen und Prozente sind folgende:

SiO_2	244,09 kg	32,54 %	errechnete Zusammensetzung,	32,52 %	tatsächliche Zusammensetzung
Al_2O_3	96,03 "	12,80 %	"	"	13,11 %
CaS	35,98 "	4,79 %	"	"	3,97 %
MgO	38,36 "	5,11 %	"	"	5,01 %
CaO	286,47 "	38,19 %	"	"	38,98 %
		6,57 %	$\text{MnO} + \text{FeO} + \text{P}_2\text{O}_5$	6,57 %	$\text{MnO} + \text{FeO} + \text{P}_2\text{O}_5$

700,93 kg 100,00 %

100,16 %

Da die Schlacke 4,24 % MnO , 1,77 % FeO und 0,56 % P_2O_5 enthält, erhöht sich ihre Menge auf 700,93 : 0,9343 = 750,22 kg, worin 31,81 kg MnO bzw. 24,64 kg Mn, 13,28 kg FeO bzw. 10,32 kg Fe und 4,20 kg P_2O_5 bzw. 1,83 kg P enthalten sind.

Stoffbilanzen.

Einbringen			Ausbringen		
Eisen	967,49 kg	100,00 %	Eisen	926,58 kg	95,77 %
	957,42 "	98,96 %	Schlacke	10,32 "	1,07 %
	- 10,07 kg	1,04 %	Staub	20,52 "	2,12 %
				957,42 kg	98,96 %
Mangan	45,62 kg	100,00 %	Eisen	16,40 kg	35,95 %
	41,96 "	91,98 %	Schlacke	24,64 "	54,01 %
	- 3,66 kg	8,02 %	Staub	0,92 "	2,02 %
				41,96 kg	91,98 %
Kieselsäure	261,62 kg	100,00 %	Eisen	12,33 kg	4,71 %
	261,62 "	100,00 %	Schlacke	244,09 "	93,30 %
	-	-	Staub	5,20 "	1,99 %
				261,62 kg	100,00 %
Phosphor	19,629 kg	100,00 %	Eisen	16,500 kg	84,06 %
	19,072 "	97,16 %	Schlacke	1,830 "	9,32 %
	0,557 kg	2,84 %	Staub	0,742 "	3,78 %
				19,072 kg	97,16 %
Schwefel	17,72 kg	100,00 %	Eisen	1,55 kg	8,76 %
	17,72 "	100,00 %	Schlacke	15,98 "	90,18 %
	-	-		0,19 "	1,06 %
				17,72 kg	100,00 %
Kupfer	1,05 kg	100,00 %	Eisen	1,07 kg	101,90 %
	1,07 "	101,90 %			
	+ 0,02 kg	+ 1,90 %			
Zink	0,9 kg	gehen wohl in den nicht bestimmten Gichtschwamm.			
Wasserstoff: Koks .	5,30 kg		H im Gas	6,94 kg	85,15 %
H_2O im Wind .	2,85 "				
	8,15 kg	100,00 %			
	6,94 "	85,15 %			
	- 1,21 kg	14,85 %			

Sauerstoff.

Einbringen			Ausbringen		
O aus Fe_2O_3	922,22 · 0,22050 =	277,14 kg 16,28 %	CO_2	722,17 kg mit 722,17 · 0,72727 =	525,21 kg 30,85 %
O " FeO	378,44 · 0,22275 =	84,30 " 4,95 %	CO	1889,94 " " 1889,94 · 0,57143 =	1079,97 " 63,44 %
O " MnO	22,22 · 0,22556 =	5,01 " 0,29 %			1605,18 kg 94,29 %
O " P_2O_5	37,79 · 0,56338 =	22,29 " 1,31 %			
O " SO_3	1,527 · 0,59947 =	0,91 " 0,05 %			
O " SiO_2	12,33 · 0,5307 =	6,54 " 0,38 %			
O " CuO	1,31 · 0,2010 =	0,26 " 0,02 %			
O " ZnO	0,97 · 0,1965 =	0,19 " 0,01 %			
O " CaO , das CaS					
wurde	27,97 · 0,28505 =	7,97 " 0,47 %			
O aus dem Wind	687,65 · 1,4291 =	982,72 " 57,73 %			
O aus H_2O des Windes	25,68 · 0,8881 =	22,81 " 1,35 %			
O aus CO_2 des Möl- lers	401,90 · 0,72727 =	292,29 " 17,17 %	O-Einbringen	1702,42 kg	100,00 %
		1702,42 kg 100,00 %	O-Ausbringen	1605,18 "	94,29 %
				97,24 kg	5,71 %

Kohlenstoff.	Einbringen		Ausbringen	
C im Koks	958,50 kg	89,66 %	Eisen	32,10 kg 5,00 %
C " Kalk	29,93 "	2,80 %	Gas	1025,61 " 95,94 %
C " Erz	80,61 "	7,54 %	Staub	11,33 " 1,06 %
	1069,04 kg	100,00 %		1069,04 kg 100,00 %
	1069,04 "	100,00 %		

Wärmebilanz.**Einnahmen:**

Wärmeinhalt des Windes. Die Temperatur in der Ringleitung betrug 700°.

$$\begin{aligned}
 N & \dots\dots\dots 3244,97 \cdot 0,2544 \cdot 700 = 577864,26 \text{ W. E.} \\
 O & \dots\dots\dots 982,72 \cdot 0,2283 \cdot 700 = 157048,48 \text{ " } \\
 H_2O & \dots\dots\dots 25,68 \cdot 636 = 16332,48 \text{ " } \\
 & \dots\dots\dots 25,68 \cdot 600 \cdot 0,5562 = 8569,93 \text{ " }
 \end{aligned}$$

759815,15 W. E.

Von der Beschickung mitgebrachte Wärme. Lufttemperatur 6,5°.

$$\begin{aligned}
 \text{Minette} & \dots\dots\dots 656,23 \cdot 0,156 = 102,37 \\
 \text{Rohspat} & \dots\dots\dots 523,28 \cdot 0,156 = 81,63 \\
 \text{Lahn-Erz} & \dots\dots\dots 523,28 \cdot 0,156 = 81,63 \\
 \text{Grängesberg-Erz} & \dots\dots\dots 628,10 \cdot 0,156 = 97,08 \\
 \text{Kalk} & \dots\dots\dots 145,95 \cdot 0,2099 = 30,63 \\
 \text{Phosphatkalk} & \dots\dots\dots 173,52 \cdot 0,2099 = 36,42 \\
 \text{Koks} & \dots\dots\dots 1262,51 \cdot 0,203 = 256,29
 \end{aligned}$$

686,95 · 6,5 = 4465,17 W. E.

Wärmeentwicklung durch Kohlenstoffverbrennung.

Die Gase enthalten an C in:

$$\begin{aligned}
 CO_2 & \dots\dots\dots 367,48 \cdot 0,535955 = 196,95 \text{ kg} \\
 CO & \dots\dots\dots 1511,23 \cdot 0,535955 = 809,95 \text{ " } \\
 CH_4 & \dots\dots\dots 34,87 \cdot 0,535955 = 18,69 \text{ " } \\
 & \dots\dots\dots 1025,59 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

Von dem C der Kohlensäure ist der aus dem CO_2 des Möllers stammende C mit 109,60 kg in Abzug zu bringen. Es bleiben zur Verbrennung zu CO_2 78,35 kg C. — Bei ihrer Verbrennung liefern obige Mengen

$$\begin{aligned}
 87,35 \cdot 8080 & = 705788,00 \text{ W. E.} \\
 809,95 \cdot 2473 & = 2003006,35 \text{ " } \\
 18,69 \cdot 1812,5 & = 33875,62 \text{ " } \\
 & \dots\dots\dots 2742569,97 \text{ W. E.}
 \end{aligned}$$

Ausgaben:

Wärmeabfuhr durch die Gichtgase. Temperatur derselben 207°.

$$\begin{aligned}
 CO_2 & \dots\dots\dots 722,17 \cdot 0,2079 = 150,14 \\
 CO & \dots\dots\dots 1889,94 \cdot 0,2455 = 463,98 \\
 CH_4 & \dots\dots\dots 24,97 \cdot 0,6004 = 14,99 \\
 H & \dots\dots\dots 6,94 \cdot 3,4517 = 23,95 \\
 N & \dots\dots\dots 3257,89 \cdot 0,2468 = 804,05
 \end{aligned}$$

1457,11 · 207 = 301821,77 W. E.

Wärmeabfuhr durch Wasserverdampfung.

$$\begin{aligned}
 350,02 \cdot 636 & = 222612,72 \text{ W. E.} \\
 350,02 \cdot 107 \cdot 0,4845 & = 18145,56 \text{ " } \\
 & \dots\dots\dots 240758,28 \text{ W. E.}
 \end{aligned}$$

Wärmeabfuhr durch Roheisen.

Ermittelter Wärmeinhalt im Mittel 258 W. E. $1000 \cdot 258 = 258000,00 \text{ W. E.}$

Wärmeabfuhr durch Schlacke.

Ermittelter Wärmeinhalt im Mittel 493 W. E. $750,22 \cdot 493 = 369858,46 \text{ W. E.}$

Wärmeabfuhr durch Staub. $60,37 \cdot 0,17 \cdot 207 = 2124,42 \text{ W. E.}$

Es werden verbraucht:

$$\begin{aligned}
 \text{Für } CO_2\text{-Austreibung: } 221,85 \text{ kg an } CaO & \dots\dots\dots 221,85 \cdot 1016 = 225399,96 \text{ W. E.} \\
 21,66 \text{ " " } MgO & \dots\dots\dots 21,66 \cdot 729 = 15790,14 \text{ " } \\
 161,82 \text{ " " } FeO & \dots\dots\dots 161,82 \cdot 342 = 55342,44 \text{ " } \\
 & \dots\dots\dots 296532,54 \text{ W. E.}
 \end{aligned}$$

Für Hydratzerlegung: $46,56 \cdot 76 = 3538,56 \text{ W. E.}$

Für Reduktion: Von SiO_2	12,33 · 3680 =	45374,40 W. E.
" Fe_2O_3	922,22 · 1260 =	1161997,20 "
" FeO	378,44 · 1053 =	398497,32 "
" MnO	22,22 · 1340 =	29774,80 "
" P_2O_5	37,79 · 2732 =	103242,28 "
" CuO	1,31 · 256 =	335,36 "
" ZnO	0,97 · 1055 =	1023,35 "
" H_2O	25,68 · 3194 =	82021,92 "

Wärmeabfuhr durch Kühlwasser. Gesamter Kühlwasserverbrauch 21918 *cbm*, auf 1 t Eisen also 12453 l. Die Temperaturzunahme betrug im Mittel 15,4°. 12453 · 15,4 = 191770,20 W. E.

Übersicht über die Wärmebilanz.

Einnahmen:		Ausgaben:	
Wind	759815,15 W. E. 21,66 %	Gase	301621,77 W. E. 8,60 %
Möller	4465,17 " 0,13 %	H_2O -Verdampfung	240758,28 " 6,86 %
C-Verbrennung	2742569,97 " 78,21 %	Roheisen	258000,00 " 7,36 %
	3506850,29 W. E. 100,00 %	Schlacke	369858,46 " 10,55 %
	3486476,86 " 99,42 %	Staub	2124,42 " 0,06 %
	- 20373,43 W. E. - 0,58 %	CO_2 -Austreibung	296532,54 " 8,46 %
		Hydratzerlegung .	3538,56 " 0,10 %
		SiO_2 -Reduktion .	45374,40 " 1,29 %
		Fe_2O_3 - " .	1161997,20 " 33,14 %
		FeO - " .	398497,32 " 11,36 %
		MnO - " .	29774,80 " 0,85 %
		P_2O_5 - " .	103242,28 " 2,94 %
		CuO - " .	335,36 " 0,01 %
		ZnO - " .	1023,35 " 0,03 %
		H_2O	82021,92 " 2,34 %
		Kühlwasser	191776,20 " 5,47 %
			3486476,86 W. E. 99,42 %

Auf 1000 kg Roheisen kommen:	
Koks	1262,51 kg
Kohlenstoff	958,50 "
Erz	2330,89 "
Kalkstein	329,47 "
Schlacke	750,22 "
Staub	60,37 "
Gas	4587,83 <i>cbm</i>
Wind (errechnet)	3274,52 "
H_2O im Wind	25,68 kg
Ofeninhalte in 24 Stunden	1,71 <i>cbm</i>

Ferner betrug:	
Windmenge in der Minute .	800,42 <i>cbm</i>
" Ofeninhalte	1,32 "
Eisengehalt des Möllers . . .	35,77 %
Gas auf 1 kg Koks	3,6 <i>cbm</i>
" " 1 " C	4,8 "
Heizwert des Gases	1118,43 W. E.

Für 1 kg Eisen betrug:	
Wärmeeffekt der Gase	5130,24 W. E.
" des C	7402,09 "
Nutzeffekt ohne Gase	44,51 %
" mit Gasen	92,00 %

7. Der elektrische Hochofen.

Mit der Einführung des elektrischen Ofens (S. 370) in die Eisenindustrie entstand die Aufgabe, durch Zusammenschmelzen von Eisenerz und Kohlenstoff direkt Eisen herzustellen. Die hierauf bezüglichen Versuche führten allmählich zur Konstruktion eines Elektrohochofens, wie er in Abb. 180 nach der Bauart von GRÖNWAL, LINDBLAD und STALHANE schematisch dargestellt ist.

Der elektrische Ofen besteht aus dem Herd A, der mittels durch das Gewölbe des Herdes eingeführter Elektroden D elektrisch geheizt wird. Der Schacht B steht durch eine Öffnung mit dem Herd in Verbindung. Der Ofen wird mit einem Gemisch von Holzkohle, Erz und nötigenfalls Zuschlägen beschickt. Infolge der im Herd erfolgenden Schmelzung bildet sich Kohlenoxyd, das im Schacht aufsteigt und hierbei einen Teil des Eisenerzes reduziert. Das entweichende Gichtgas entspricht etwa folgender Zusammensetzung:

$$\text{CO} = 40\%, \text{CO}_2 = 45\%, \text{H}_2 = 15\%$$

bei dem Verarbeiten von Roteisenstein. Stickstoff ist darin nicht enthalten, da Gebläseluft nicht eingeführt wird.

Infolge der hohen Herdtemperatur wird das Herdgewölbe sehr stark beansprucht. Um eine Kühlung zu erzielen und um die in der Nähe des Lichtbogens vorhandene

überschüssige Wärme nutzbringend im Schacht zur Erhitzung der Beschickung zu verwerten, wird an der Gicht *E* ein Teil der Gase mit Hilfe eines Ventilators *F* abgesaugt, durch Staubsammler *K* geführt und dann durch die Leitung *C* unter das Herdgewölbe geblasen. Der Stromverbrauch beträgt etwas mehr als 3000 KW/Std. für die *t* Roheisen.

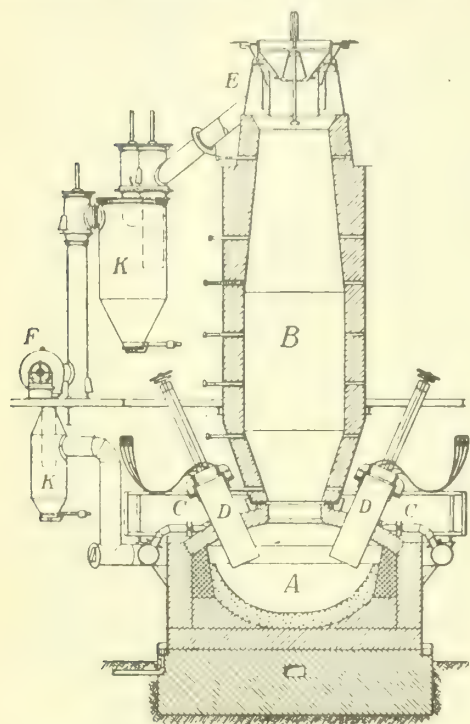


Abb. 180. Elektrohochofen nach GRÖNWAL, LINDBLAD und STALHANE.

VI. Verfahren zur Darstellung des schmiedbaren Eisens.

1. Allgemeines.

1. Das Frischen. Zur Überführung von Roheisen in schmiedbares Eisen ist es erforderlich, die Fremdkörper des ersteren zu entfernen. Bei dem Silicium, Mangan, Phosphor und Kohlenstoff kann dies durch oxydierende Wirkungen erfolgen, da die Verbrennung dieser Fremdkörper vor derjenigen des Eisens bewirkt werden kann. Der Schwefel hingegen kann durch Oxydation nicht hinreichend entfernt werden und bedarf zu seiner Abscheidung reduzierender Wirkungen. Die Oxydationsvorgänge pflegt man mit dem Ausdruck Frischprozesse zu bezeichnen. Hierzu kann man entweder elementaren Sauerstoff (Luft) anwenden,

Windfrischen, oder Sauerstoff in gebundener Form, wie er in den Oxyden des Eisens und des Mangans vorliegt, Erzfrischen.

a) Stöchiometrie der Frischprozesse. Bei den Windfrischprozessen finden folgende Umsetzungen statt:

I. $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$; II. $\text{Mn} + \text{O} = \text{MnO}$; III. $2\text{P} + 5\text{O} = \text{P}_2\text{O}_5$; IV. $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$; V. $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$.

Die Erzfrischprozesse können mit Eisenoxydul oder Eisenoxyd nach folgenden Reaktionen durchgeführt werden:

bei der Anwendung von Eisenoxydul: VI. $\text{Si} + 2\text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$; VII. $\text{Mn} + \text{FeO} = \text{MnO} + \text{Fe}$; VIII. $2\text{P} + 5\text{FeO} = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Fe}$; IX. $\text{C} + \text{FeO} = \text{CO} + \text{Fe}$;

bei der Anwendung von Eisenoxyd: X. $3\text{Si} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{Fe}$; XI. $3\text{Mn} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{MnO} + 2\text{Fe}$; XII. $6\text{P} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{P}_2\text{O}_5 + 10\text{Fe}$; XIII. $3\text{C} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{CO} + 2\text{Fe}$.

Durch den Frischvorgang bilden sich die Oxydationsprodukte Kieselsäure, Manganoxydul, Phosphorsäure und Kohlenoxyd, welche in dem Eisenbad unlöslich sind und entsprechend ihrem geringeren spez. Gew. an die Oberfläche steigen, um dort eine Schlacke zu bilden oder sich in einer bereits vorhandenen Schlacke zu lösen, bzw. zu entweichen. Das Gewicht des Metallbades nimmt beim Windfrischen um einen entsprechenden Betrag ab, und das Ausbringen an Metall ist stets kleiner als 100 %.

Benutzt man dagegen Erzsauerstoff, so verläuft der Frischprozeß nach den Gleichungen VI–XIII. Aus diesen ist ersichtlich, daß an die Stelle des oxydierten

Elements eine entsprechende Eisenmenge in das Metallbad übertritt. Unter Bezugnahme auf Gleichung VI werden also für je 1 Atom oxydierten *Si* 2 Atome *Fe* in das Bad übergeführt oder, auf Gewichte berechnet, an die Stelle von je 28 g oxydierten *Si* treten $2 \times 56 = 112 \text{ g Fe}$ in das Bad ein. Während also durch die Entfernung der oxydierten Elemente das Metallbad abnimmt, wird durch die hinzutretende Menge des reduzierten Eisens das Gewicht wieder erhöht. Der Abbrand wird also bei den Erzfrischprozessen ein geringerer sein als bei den Windfrischprozessen. Der Abbrand berechnet sich auf Grund folgender Zahlenwerte:

unter der Annahme, daß als Oxydationsmittel Eisenoxydul (a) bzw. Eisenoxyd (b) dient:

Oxydiertes Element	Eisenmenge in kg, welche an die Stelle von je 1 kg des oxydierten Elements in das Eisenbad übergeführt wird	
	a	b
Silicium	4,00	2,66
Mangan	1,02	0,68
Phosphor	4,51	3,01
Kohlenstoff	4,66	3,11

Aus vorstehenden Zahlen ist ersichtlich, daß beim Erzfrischen die reduzierte Eisenmenge im allgemeinen größer ist als die Menge der austretenden Bestandteile. Infolgedessen nimmt das Gewicht des Metallbades zu, an die Stelle des Abbrandes tritt ein Zubrand, und das Ausbringen ist höher als 100%. Die Gewichtszunahme des Metallbades beträgt:

Bei der Verbrennung von 1 kg	Oxydationsmittel	
	<i>FeO</i>	<i>Fe₂O₃</i>
Silicium	3,00 kg	1,66 kg
Mangan	0,02 "	- 0,32 "
Phosphor	3,51 "	2,01 "
Kohlenstoff	3,66 "	2,11 "

Bei den Erzfrischprozessen wird indessen die theoretische Zunahme beim Ausbringen niemals erreicht, weil nicht nur der in den Eisenoxiden enthaltene Sauerstoff, sondern auch der niemals fehlende Sauerstoff der Verbrennungsluft bzw. der Flammengase als Oxydationsmittel dient. Immerhin übersteigt häufig bei derartigen Prozessen das Ausbringen 100% um einige Einheiten (vgl. Beispiel: HOESCH-Prozeß, S. 450).

b) Thermochemie der Frischprozesse. Bei der Oxydation der Fremdkörper durch Sauerstoff werden gewisse Wärmemengen frei, deren Beträge in der nachstehenden Zahlentafel zusammengestellt sind:

In der ersten Reihe sind die Oxydationsreaktionen wiedergegeben, in der zweiten Reihe die auf 1 g Mol. des gebildeten Oxyds bezogenen Wärmemengen in Calorien und in der dritten Reihe die auf 1 kg des oxydierten Körpers bezogene freiwerdende Wärmemenge.

Wärmetönung der Frischprozesse.

		Cal. pro g Mol.	Cal. pro 1 kg des oxydierten Elements
Windfrischen	$\text{Si} + 2 \text{O} = \text{SiO}_2$	222,0	7830
	$\text{Mn} + \text{O} = \text{MnO}$	90,8	1650
	$2 \text{P} + 5 \text{O} = \text{P}_2\text{O}_5$	370,0	5960
	$\text{C} + \text{O} = \text{CO}$	29,0	2420
	$\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$	64,0	1150
Erzfrischen mit <i>FeO</i>	$\text{Si} + 2 \text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2 \text{Fe}$	92,8	3270
	$\text{Mn} + \text{FeO} = \text{MnO} + \text{Fe}$	26,2	475
	$2 \text{P} + 5 \text{FeO} = \text{P}_2\text{O}_5 + 5 \text{Fe}$	47,0	760
	$\text{C} + \text{FeO} = \text{CO} + \text{Fe}$	35,6	2970
Erzfrischen mit <i>Fe₂O₃</i>	$3 \text{Si} + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \text{SiO}_2 + 4 \text{Fe}$	-	3230
	$3 \text{Mn} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \text{FeO} + 2 \text{Fe}$	-	10
	$6 \text{P} + 5 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \text{P}_2\text{O}_5 + 10 \text{Fe}$	-	710
	$3 \text{C} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \text{CO} + 2 \text{Fe}$	-	3020

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, sind die bei der Anwendung von Luft-sauerstoff freiwerdenden Wärmemengen zum Teil sehr groß, so daß sie imstande

sind, die Temperatur des Metallbades zu erhöhen. In der Praxis benutzt man diese Tatsache, um ohne fremde Wärmezufuhr den Frischvorgang durchzuführen und mit Hilfe der durch die Verbrennung freiwerdenden Wärmemenge die Temperatur des Metallbades zu erhöhen. Die besonders großen Wärmemengen, die bei der Verbrennung von Silicium und Phosphor frei werden, ermöglichen die Durchführung des Bessemer- und Thomasprozesses.

Aus der Zusammensetzung eines Roheisens läßt sich daher berechnen, um wieviel seine Temperatur durch die Oxydation bestimmter Mengen von Fremdkörpern erhöht wird. Als Oxydationsmittel diene Luftsauerstoff, und es soll die Geschwindigkeit des Vorgangs so groß sein, daß Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung vernachlässigt werden können.

Die Temperatur des Roheisens betrage vor dem Frischen 1350° , die spezifische Wärme des Roheisens sei 0,19, die der Luft 0,24.

1 kg Si gibt 7830 W. E. ab. Diese Wärmemenge dient dazu, die Temperatur des Roheisens um t° und diejenige der eingeblasenen Luft um $1330 + t^{\circ}$ zu erhöhen, wenn diese mit 20° eintritt.

Die zur Oxydation von 1 kg Si erforderliche Luftmenge beträgt $\frac{32}{28} + \frac{77}{23} \cdot \frac{32}{28} = 4,96$ kg. Die Gleichung für die Verteilung der Wärme lautet: $7830 = 100 \cdot 0,19 \cdot t + 4,96 \cdot 0,24 (1330 + t)$. Hieraus $t = 310^{\circ}$.

In nachstehender Tabelle sind die Temperaturerhöhungen zusammengestellt, die das Metallbad durch die Verbrennung von je 1% des Fremdkörpers durch Luft erhält:

Tabelle 5.

Temperaturerhöhung des Metallbades, hervorgerufen durch die Verbrennung von 1 kg Si, P, Mn, Fe, C durch Luftsauerstoff.

Silicium	rund 300°	Eisen	rund 40°
Phosphor	" 200°	Kohlenstoff	" 22°
Mangan	" 60°		

Wie aus obigen Berechnungen hervorgeht, ist eine der Hauptverlustquellen die Wärmemenge, welche von dem Stickstoff mit fortgeführt wird. Würden durch Anwendung eines stickstoffärmeren Gemisches, also mit Sauerstoff angereicherter Luft (LINDE-Luft), diese Verluste verringert, dann könnte auch eine weitere Temperaturerhöhung zu erzielen sein oder die gleiche Temperaturerhöhung durch Verbrennung geringerer Mengen von Fremdkörpern erzielt werden.

c) Geschwindigkeit der Frischprozesse. Der Frischprozeß verläuft in der Weise, daß das geschmolzene Roheisenbad sich mit Eisenoxydul sättigt, entweder wie beim Erzfrischen durch einfache Lösung der Eisenoxyde, oder durch Bildung von Eisenoxydul in Berührung mit dem eingeblasenen Sauerstoff der Luft. Das gelöste Eisenoxydul setzt sich alsbald mit Kohlenstoff, Silicium, Mangan und Phosphor um. Für die Leistungsfähigkeit eines Frischapparates ist die Geschwindigkeit von Bedeutung, mit der die Reinigung des Metalls voranschreitet. Sie findet ihren Ausdruck in der Menge der in der Zeiteinheit oxydierten Fremdkörper. Diese ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration des Metallbades an Fremdkörpern und der Konzentration des auf das Metall einwirkenden Sauerstoffträgers. Mit wachsender Temperatur steigt die Oxydationsgeschwindigkeit sämtlicher im Eisen enthaltenen Körper sowie diejenige des Eisens selbst. Indessen steigt diese Geschwindigkeit für die verschiedenen Körper verschieden rasch. So wird z. B. der Kohlenstoff bei niedrigen Temperaturen langsamer oxydiert als alle anderen Bestandteile, so daß man z. B. ein Roheisen unter geeigneten Arbeitsverhältnissen von Silicium, Mangan und Phosphor befreien kann, bevor die Oxydation des Kohlenstoffs merklich wird. Mit der Temperatur steigt nun die Oxydationsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs rascher als die aller anderen, und die Folge davon ist, daß bei hohen Temperaturen der Kohlenstoff so rasch verbrennt, daß die übrigen, insbesondere der Phosphor, erst folgen können, nachdem die Hauptmenge des Kohlenstoffs verschwunden ist.

Es entspricht einer allgemeinen Regel, daß 2 in einer Lösung befindliche Stoffe umso rascher miteinander reagieren, je größer ihre Konzentration ist. Solange das Roheisen also noch erhebliche Mengen an Fremdkörpern enthält, wird die Oxydation rasch voranschreiten. Der in Lösung befindliche Sauerstoff verschwindet rasch, und die Geschwindigkeit, mit der die weitere Frischwirkung vor sich geht, ist im wesentlichen davon abhängig, ob der verbrauchte Sauerstoff rechtzeitig ersetzt wird. Die Windfrischprozesse sind zu einem so raschen Ausgleich der Sauerstoffkonzentration im Metallbad besonders geeignet, da durch gewalttames Durchpressen der Gebläseluft in zahlreichen Strömen eine große Oberfläche des Metalls getroffen wird. Weniger leicht ist dies bei den Erzfrischprozessen. Bei diesen überlagert sich der Sauerstoffträger, das Erz bzw. eine an Eisenoxiden reiche Schlacke, dem Metallbad. Der Übergang von Sauerstoff aus der Schlacke in das Metall geht daher nur an der Berührungsfläche beider vor sich. Bei ruhigem Metallbad ist diese verhältnismäßig klein, während bei einem unruhigen Bad, wie dies während der Oxydation des Kohlenstoffs infolge der Kohlenoxydentwicklung der Fall ist, die wirksame Oberfläche wesentlich vergrößert wird. Bei Erzfrischprozessen wird man daher soviel wie möglich darauf hinarbeiten, daß diejenigen Fremdkörper, die feste Oxydationsprodukte geben, wie Silicium, Phosphor, bereits verbrannt sind, bevor die letzten Reste von Kohlenstoff verschwunden sind. Täte man dies nicht und würden nach Beendigung der Kohlenstoffoxydation noch reichliche Mengen Phosphor zu oxydieren sein, so müßte die durch die Phosphor-oxydation dem Bad entzogene Eisenoxydulmenge langsam durch Diffusion von der Oberfläche her sich ins Innere des ruhigen Bades verbreiten, ein Vorgang, der sehr langsam verläuft. Wenn beim Erzfrischen durch Zufall ein solcher Zustand eingetreten ist, zieht man sogar vor, das entkohlte Bad durch Zusatz von kohlenstoffreichen Legierungen (Spiegeleisen) wieder anzukohlen, um die Bewegung des Bades neu hervorzurufen.

In dem Maße, wie die Konzentration des Metallbades an Fremdkörpern abnimmt, vermindert sich die Oxydationsgeschwindigkeit, und es muß, um diese auf einer hinreichenden Höhe zu erhalten, die Eisenoxydulkonzentration im Bad erhöht werden. Je weiter man die Fremdkörper entfernen will und je rascher dies geschehen soll, umso sauerstoffreicher muß das Bad gehalten werden. Bei den Windfrischverfahren liegt es in der Natur des Prozesses, daß die Zeit, die für die Beendigung des Frischens zur Verfügung steht, nur beschränkt ist und sich nach Minuten beziffert, während bei Erzfrischen Stunden zur Verfügung stehen.

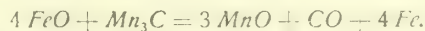
2. Die Desoxydation. Wenn die Fremdkörper bis auf einen geringen Rest entfernt sind, enthält das Metallbad Eisenoxydul in Lösung, u. zw. umsomehr, je rascher der Frischprozeß durchgeführt worden ist. Da dieser Sauerstoffüberschuß die Schmiedbarkeit des Eisens beeinträchtigt, muß er unschädlich gemacht werden, was durch die Desoxydation geschieht. Letztere wird meist in der Weise durchgeführt, daß man dem sauerstoffhaltigen Eisenbad einen Körper (Desoxydationsmittel) zusetzt, der sich mit dem Eisenoxydul unter Bildung eines im Eisen unlöslichen Oxyds umsetzt. Da zur hinreichenden Zerstörung des Eisenoxyduls ein Überschuß an Desoxydationsmittel erforderlich ist, darf dieses die Eigenschaften des Eisens nicht ungünstig beeinflussen, auch muß das gebildete Oxyd so beschaffen sein, daß es sich rasch von der metallischen Masse absondert.

Als Desoxydationsmittel dienen Mangan, Silicium und Aluminium, u. zw. in verschiedenen Formen.

Das Mangan gelangt in Form von Ferromangan zur Anwendung. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Das im Eisenbad unlösliche Manganoxydul steigt an die Oberfläche des Metallbades und vereinigt sich mit der dort vorhandenen Schlacke. Wie aus den auf S. 396 angegebenen Analysen von Ferromangan hervorgeht, enthält dieses stets etwa 6,6% Kohlenstoff. Dieser entspricht ziemlich genau dem Carbid, $(Mn, Fe)_3C$, so daß also in Wirklichkeit Manganeisencarbid als Desoxydationsmittel dient. Unter Berücksichtigung dieses Kohlenstoffgehalts müßte demnach die Desoxydationsgleichung etwa wie folgt lauten:



In der Tat beobachtet man stets, daß bei der Desoxydation Kohlenoxyd gebildet wird; GOERENS (Mitt. eis. Aachen 4, 107) hat an zahlreichen Beispielen den Nachweis geführt, daß nach der Desoxydation das Eisen gasreicher ist als vorher.

Das Silicium wird meist in Form von Ferrosilicium angewendet. Die Reaktionsgleichung lautet:



Die gebildete Kieselsäure hat im Gegensatz zum Manganoxydul den Fehler, daß sie nur sehr langsam in dem Metallbad aufsteigt und zum großen Teil etwa wie das „Kieselsäureskelet“ bei der Phosphorsalzperle in dem erstarrten Eisen fein verteilt zurückbleibt. Diese Unterbrechungen des metallischen Zusammenhangs vermindern die Schmiedbarkeit des Metalls in hohem Maße und erzeugen den als Faulbruch bekannten Fehler. Die alleinige Anwendung von Ferrosilicium wird sich also in allen den Fällen nicht empfehlen, in denen das Metall nach dem Zusatz von Ferrosilicium nicht hinreichend Zeit hat, um die Kieselsäure absetzen zu lassen.

Das Ferrosilicium besitzt gewisse Eigentümlichkeiten, die seine Benutzung vielfach erschweren. So überzieht es sich an feuchter Luft leicht mit einer dünnen Schicht Kieselsäure, die beim späteren Zusatz die direkte Berührung von flüssigem Metall und Ferrosilicium und damit die Desoxydation hindert. Es muß daher auf trockene Lagerung des Ferrosiliciums sorgfältig geachtet werden. Manche Ferrosiliciumsorten haben die üble Eigenschaft, giftige Gase abzugeben, vermutlich infolge Reaktion von Luftfeuchtigkeit mit Phosphiden. Jedenfalls ist es notwendig, für gute Lüftung der Lagerräume Sorge zu tragen.

Die Bildung von Faulbruch durch Desoxydation mit Ferrosilicium läßt sich verhüten; wenn gleichzeitig Ferromangan zur Anwendung gelangt. Wählt man das Verhältnis dieser beiden Desoxydationsmittel so, daß das Manganmonosilicat, $2 MnO, SiO_2$, gebildet wird, so stellen diese Desoxydationsprodukte eine leicht schmelzbare Schlacke dar, die in Form von Tröpfchen leicht an die Oberfläche des Metallbades steigt. Zur leichteren Durchführung dieser Reaktion stellt man besondere Legierungen her, die gleichzeitig Mangan und Silicium enthalten, entweder im Hochofen als Silicospiegel oder im elektrischen Ofen.

Das Aluminium wird fast nur als reines Metall benutzt. Es hat infolge seines außerordentlich starken Vereinigungsbestrebens zum Sauerstoff die Eigenschaft, die Kohlenoxydbildung hintanzuhalten, und es wird daher während des Gießens in kleinen Stückchen zugesetzt, um Stahl, der infolge Gasentwicklung unruhig ist, zu beruhigen.

3. Die Rückkohlung und Legierung. Die meisten Verfahren zur Stahlherzeugung beruhen darauf, daß zunächst durch Frischen die Fremdkörper und hierauf durch Desoxydation der überschüssige Sauerstoff entfernt werden. Um dem Eisen die gewünschten Eigenschaften, Festigkeit, Härte, zu erteilen, ist es erforderlich, einen

gewissen Zusatz an Kohlenstoff zu geben, ein Vorgang, den man als Rückkohlung oder auch kurz als Kohlung bezeichnet. Zur gleichmäßigen Verteilung des Kohlenstoffs im Enderzeugnis bedarf es gewisser Kunstgriffe, die in den verschiedenen Kohlungsverfahren verkörpert sind. Wenn die gleichzeitige Erhöhung des Mangangehalts zulässig ist, so erfolgt die Rückkohlung meist durch Zusatz von Spiegeleisen, dessen Kohlenstoffgehalt 5% zu übersteigen pflegt. Der Zusatz erfolgt entweder flüssig wie bei den Windfrischverfahren oder fest wie bei den SIEMENS-MARTIN-Verfahren. Ist aus irgend einem Grund die Steigerung des Mangangehalts nicht erwünscht, so setzt man Kohle zu. Bei dem Rückkohlungsverfahren nach DARBY setzt man bei den Windfrischverfahren während des Ausgießens der Charge aus dem Konverter in die Gießpfanne feingemahlene Steinkohle oder Koks durch einen Trichter zu. Infolge der plötzlichen Erhitzung der Steinkohle werden deren Gase mit Gewalt ausgetrieben, wodurch das Metall aufgerührt und die Kohle gleichmäßig verteilt wird. Bei dem DÜDELINGER-Verfahren werden aus Anthrazit und gelöschtem Kalk Ziegel geformt, auf den Boden der Pfanne gelegt und der Stahl darauf gegossen. Die plötzliche Erhitzung des Kalkhydrats veranlaßt ein Zerspringen der Ziegel und damit eine gleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffs. Sollen andere Zusätze, z. B. Nickel, gegeben werden, so pflegt man nur SIEMENS-MARTIN-Flußeisen anzuwenden und die Zusätze dem im Ofen befindlichen, fertig desoxydierten Metall zu geben.

4. *Das Lunkern.* Während der Erstarrung erleidet das Eisen eine sprunghafte Veränderung des Volumens. Wie bei den meisten Metallen erfolgt eine Zusammenziehung, welche zur Folge hat, daß das erstarrte Eisen unmittelbar nach der Erstarrung ein geringeres Volumen einnimmt als vorher. In den meisten Fällen führt dies zu einem Hohlraum, dessen Lage von der Gestalt des Gußstücks und von dem Verlauf des Erstarrungsvorgangs abhängig ist.

In Abb. 181 stelle *A* die Wandung einer Form, der sog. Kokille, dar, in welche eine flüssige Stahlmasse bis zur Höhe *a* eingefüllt sei. Es möge der Einfachheit halber zunächst angenommen werden, die Wärme könne nur durch die Wandungen *A* abströmen, nicht aber nach der oberen offenen Seite der Kokille. Es sei nun eine in Berührung mit der Formwandung befindliche Flüssigkeitsschicht 123456781 betrachtet. Nach einer gewissen Zeit wird die betrachtete Flüssigkeitsschicht fest geworden sein und dabei infolge der Kontraktion während der Erstarrung ihre Dicke von 12 auf 12' vermindert haben. Während vor der Erstarrung dieser Schicht der übrigen Flüssigkeit der Raum 25432 zur Verfügung stand und dieser vollkommen, d. h. bis zur Höhe *a* angefüllt wurde, steht nach Erstarrung der ersten Schicht ein größerer Raum 2'3'4'5' zur Verfügung. Der Flüssigkeitsspiegel muß daher sinken, etwa bis nach *b*, u. zw. um so viel, daß der Raum 2'5'109 gleich ist dem Raum 2'23455'4'3'2'. In dem Maße, wie weitere Stahlschichten II, III erstarren, wird ein entsprechendes Sinken des Flüssigkeitsspiegels eintreten, und nachdem die gesamte Flüssigkeit fest geworden ist, hat sich statt einer ebenen Endfläche des Blockes eine in der Abb. 1329 strichpunktiert eingetragene trichterförmige Einsenkung gebildet.

Die oben gemachte Voraussetzung, daß während der Erstarrung keine Wärme von der Oberfläche *a* an die Umgebung abgegeben werde, trifft in Wirklichkeit nie zu. Im allgemeinen wird sich also auch die Oberfläche *a* zu Beginn der Erstarrung mit einer Schicht erstarrten Stahles schließen, während entsprechend der fortschreitenden Erstarrung die Vorgänge weiter verlaufen, wie beschrieben, und zur Entstehung eines Hohlraums, des Lunkers, führen.

Als Beispiele für die Lage des Lunkers in einem erstarrten Stahlblock sei auf die Abb. 182 und 183 verwiesen. Diese stellen einen Längsschnitt durch die Achse zweier Blöcke dar, die in verschiedenen Lagen erstarrten.

Die Lage des Lunkers in einem Gußstück ist abhängig von dem Verlauf des Erstarrungsvorgangs. Dort, wo die Erstarrung beginnt, pflegen die Gußstücke lunkerfrei zu sein, indem die zuerst erstarrenden Teile die ihrer Zusammenziehung entsprechenden Mengen Flüssigkeit aus denjenigen Teilen nachsaugen, wo sich noch

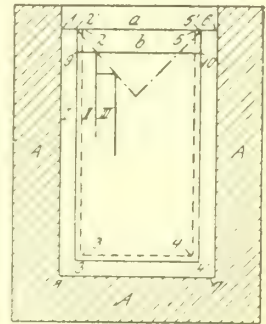


Abb. 181. Schematische Darstellung der Entstehung eines Lunkers.

solche vorfindet; infolgedessen wird dort der Lunker auftreten, wo die Erstarrung zuletzt erfolgt. Die Größe des Lunkers ist abhängig von dem Volumunterschied zwischen der in die Form eingegossenen flüssigen Stahlmasse und dem erstarrten Block bzw. Gußstück. Dementsprechend wird der Lunker umso größer sein, je höher das flüssige Metall über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt war, und umgekehrt.



182

183

Abb. 182. Beispiel für die Lage des Lunkers in einem normal, d. h. stehend erstarrten Stahlblock.

Abb. 183. Beispiel für die Lage des Lunkers in einem Stahlblock, der zum Teil stehend erstarrte, zum Teil in horizontaler Lage durch zu frühes Strippen und Umfallen des Blocks.

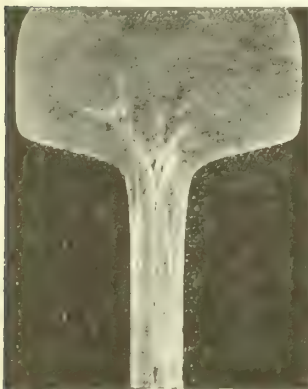


Abb. 184. Querschnitt einer Schiene, die aus einem Block gewalzt wurde, dessen Lunker nicht verschweißte.

Wie aus dem Beispiel Abb. 182 hervorgeht, ist der Hohlraum häufig nur durch eine dünne, von Rissen und Kanälen durchsetzte Metallschicht von der äußeren Atmosphäre getrennt. Während der Abkühlung des Blockes zieht sich das im Lunker enthaltene Gas zusammen, und es tritt Luft in den Hohlraum ein, deren Sauerstoffgehalt die Oberfläche des Lunkers oxydiert. Es bildet sich eine Schicht von Glühspan, der bei der Weiterverarbeitung durch Schmieden und Walzen das Aufeinanderschweißen der Innenflächen verhindert. Meist wird auch der Kohlenstoffgehalt bis zu einer gewissen Tiefe oxydiert. Ein typisches Beispiel für einen mangelhaft verschweißten Lunker im Innern eines Schienenquerschnitts ist in Abb. 184 wiedergegeben.

Selbst wenn die Luft keinen Zutritt in das Innere des Lunkers hat, kann es vorkommen, daß dieser nicht verschweißte. Bei der Erstarrung sind die zuerst erstarrenden Mischkrystalle ziemlich frei von nichtmetallischen Einschlüssen (Desoxydationsprodukte, Sulfide u. dgl.), während die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge mit diesen Verunreinigungen beladen ist. Nach beendeter Erstarrung bedecken letztere in Pulverform die Oberfläche des Lunkers. Die Gegenwart des Pulvers verhindert ebenfalls das Zusammenschweißen der Wände, und man kann auch in solchem Fall bei dem ausgewalzten Material die Lunkerstelle durch die angehäuften Einschlüsse noch nachweisen. Vielfach ist die Menge der in dem Lunker abgeschiedenen Desoxydationsprodukte so groß, daß sie den Kern des Walzproduktes ausfüllen. Es entsteht dann das sog. hohle Material (doppelte Bleche, spaltige Sägezähne u. dgl.). Daß es sich hierbei tatsächlich der Hauptsache nach um Anreicherungen von Desoxydationsprodukten handelt, ergibt sich aus ihrem meist hohen Gehalt an Manganoxydul. Ein von GOERENS untersuchtes Pulver aus weichem Flußeisen ergab folgende Zusammensetzung.

FeO	26,1 %	CaO	1,2 %	SO_3	0,7 %
MnO	64,0 %	P_2O_5	0,6 %	Al_2O_3	0,2 %
SiO_2	3,8 %				

Der hohe Gehalt an Manganoxydul beweist, daß die Entstehung des Pulvers mit der Manganreaktion in Zusammenhang steht.

5. *Das Seigern.* Unter Seigern versteht man Entmischungen vor und während des Erstarrungsvorgangs, die zur Folge haben, daß in einer ursprünglich gleich-

mäßigen Legierung nach erfolgter Erstarrung Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung auftreten. Die nach beendigter Erstarrung infolge der Umwandlungen fester Lösungen eintretenden Entmischungen pflegt man nicht unter den Begriff der Seigerung einzuschließen.

Seigerungen im flüssigen Metall. Um die in dem Roheisen enthaltenen Verunreinigungen möglichst vollständig zu oxydieren, muß bei den Frischprozessen ein gewisser Überschuß an Sauerstoff angewendet werden, welcher sich in Form von Eisenoxydul im Metallbad löst. Durch die Wechselwirkung zwischen gelöstem Eisenoxydul und den ebenfalls gelösten Elementen *Si*, *Mn*, *P*, *C* bilden sich die festen und gasförmigen Oxydationsprodukte *SiO*₂, *MnO*, *P*₂*O*₅, *CO*. Der Schwefel wird durch oxydierende Wirkungen bei den in technischen Eisensorten in Betracht kommenden Konzentrationen nicht entfernt, reagiert dagegen, genügend Mangan vorausgesetzt, nach der Gleichung $Mn + FeS = MnS + Fe$. Alle diese Reaktionen verlaufen niemals vollständig, sondern kommen je nach der Temperatur des Bades und der Konzentration der reagierenden Bestandteile nach einer gewissen Zeit praktisch zur Ruhe. Die im Metall unlöslichen Reaktionsprodukte müßten sich entsprechend ihrem geringeren spez. Gew. an der Oberfläche ansammeln, doch bleibt auch dieser Vorgang unbeendet, so daß in allen Fällen gewisse Mengen von Oxyden und Sulfiden im Bad suspendiert bleiben. Der von dem Eisen aufgenommene, überschüssige Sauerstoff wird durch die dem Frischen folgende Desoxydation entfernt unter Bildung weiterer Mengen von Oxyden, die zum Teil an die Oberfläche des Metallbades steigen, zum Teil in der Flüssigkeit zurückbleiben. Im geschmolzenen Zustand bildet demnach das Eisen keine klare Flüssigkeit, sondern sie ist getrübt durch nichtmetallische, mechanisch eingeschlossene Verunreinigungen, die weder durch den Erstarrungsvorgang, noch durch die darauf folgende mechanische Formgebung entfernt werden können. In der flüssigen Masse suchen sie an die Oberfläche zu steigen, wodurch bereits vor der Erstarrung Ungleichmäßigkeiten in der Zusammensetzung hervorgerufen werden können. Im folgenden sollen sie kurz als Einschlüsse bezeichnet werden.

Seigerungen während der Erstarrung. Die hauptsächlichsten Entmischungen treten während des Erstarrungsprozesses ein.

Wie auf S. 327 näher beschrieben, wird die Erstarrung durch die Abscheidung von Mischkrystallen eingeleitet, deren Kohlenstoffgehalt niedriger ist als derjenige der zurückbleibenden Schmelze. So ist z. B. der Kohlenstoffgehalt der zuerst abgeschiedenen Mischkrystalle bei einem Stahl mit 0,5% *C* nur etwa halb so groß wie derjenige der flüssigen Lösung. Es muß also durch den Ausgleich während der weiteren Erstarrung der *C* der ursprünglich abgeschiedenen Krystalle ungefähr verdoppelt werden. Wesentlich größer sind diese Konzentrationsunterschiede beispielsweise bei *P*. Vergleicht man die Lage der Liquidus- und Soliduslinie des Systems *Fe-C* (Abb. 113, S. 327) mit derjenigen des Systems *Fe-P* (Abb. 126, S. 332), so sieht man, daß bei dem letzteren der Abstand zwischen der Solidus- und der Liquiduslinie wesentlich größer ist als bei ersterem. So scheiden sich aus einer Lösung mit 0,5% *P* zunächst Mischkrystalle aus, deren Phosphorgehalt nur etwa 0,1% beträgt. Es muß also bei dem nachfolgenden Ausgleich durch Diffusion der Phosphorgehalt der ursprünglichen Mischkrystalle auf den 5fachen Betrag erhöht werden. Es ist klar, daß derartig große Konzentrationsunterschiede nur bei sehr erheblicher Diffusionsgeschwindigkeit und langer Dauer ausgeglichen werden können. Wenn nun die Abkühlung zu rasch vor sich geht, so kann es vorkommen, daß die zuerst abgeschiedenen Mischkrystalle sich mit den später abgeschiedenen, konzentrierteren nicht mehr ausgleichen können und der Aufbau des gesamten Materials heterogen

wird. Während die Diffusionsgeschwindigkeit des *C* im allgemeinen genügend groß ist, um nach Erstarrung der Schmelze einigermaßen gleichmäßige Verteilung des *C* zu sichern, ist dies für den *P* meist nicht der Fall. Ausführliche Untersuchungen hierüber sind von WUST und FELSER (*Met.* 7, 363) an Flußeisenblöcken angestellt worden, und es hat sich ergeben, daß bei dem Gießen eines Blockes von 1000 kg Gewicht die Konzentrationen zwischen dem Material am Rand und in der Mitte des Blockes folgende Unterschiede aufwiesen.

Entmischungen in einem Block von 1000 kg:

	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
Rand	0,070	0,52	0,054	0,025
Mitte	0,072	0,56	0,096	0,061

Diese Zahlen beweisen, daß sich die Entmischungen im wesentlichen auf *P* und *S* erstrecken.

Nachweis von Einschlüssen. Um Einschlüsse in einem Metall nachzuweisen, empfiehlt es sich, polierte, ungeätzte Schliffe unter dem Mikroskop abzusuchen. Da durch unvorsichtiges Polieren häufig dünne Metallschichten über die

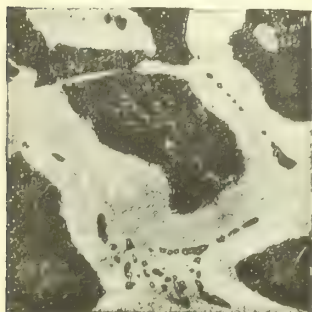


Abb. 185.

Oxydeinschlüsse im Stahl.
Heller Bestandteil: Ferrit; dunkle
Felder: Perlit. Im Ferrit
Einschlüsse.

Einschlüsse herübergezogen werden, wodurch diese verdeckt werden, ätzt man nach dem ersten Polieren die Proben leicht mit Pikrinsäure an und poliert hierauf nochmals ab. Durch die Ätzwirkung wird das dünne Häutchen entfernt und der Einschluß bloßgelegt. Man darf das Ätzen nicht zu lange fortsetzen (mit Pikrinsäure höchstens 5 Sekunden), da dort, wo sich nichtmetallische Verunreinigungen abgeschieden haben, der Angriff besonders stark erfolgt, so daß bei zu langem Ätzen die betreffenden Stellen größer erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Als ein Beispiel für das Vorkommen von Einschlüssen ist in Abb. 185 das Gefüge eines stark sauerstoffhaltigen Eisens wiedergegeben.

Wenn es auch im allgemeinen für technische Zwecke genügt, die von Einschlüssen eingenommene Fläche sowie deren Form und Verteilung durch Beobachtung der

nicht oder nur ganz leicht angeätzten Proben nachzuweisen, kann es in besonderen Fällen von Nutzen sein, die Art der Einschlüsse zu bestimmen.

Zur Unterscheidung oxydischer Einschlüsse empfiehlt MATWIEFF (*Rev. Métall.* 7, 447) die Anwendung von Wasserstoff, Wasserdampf und alkoholischer Eisenchloridlösung nach folgendem Verfahren: Die zu untersuchende Probe wird poliert, bei Rotglut im Wasserstoffstrom gegluht und nach dem Eintreten der Reduktion, erkennbar am Auftreten von kondensiertem Wasser an den kälteren Rohrteilen, im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Hierauf wird die Oberfläche wieder poliert. Wenn die Einschlüsse alsdann metallischen Glanz zeigen, so bestanden sie aus Eisenoxyden oder einem Gemisch aus Eisen- und Manganoxyden, welche durch den Wasserstoff zu Metall reduziert worden sind. Erhitzt man die neu polierten Proben mit Wasserdampf, so verändern sich die entstandenen Metallteile in ähnlicher Weise wie die umgebende Haupteisenmasse des Schliffes. Um festzustellen, ob in den Einschlüssen auch Manganoxyde vertreten waren, behandelt man den mit Wasserstoff reduzierten und neu polierten Schliff mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Eisenchlorid. Wenn Mangan vorhanden war, wird der reduzierte Teil stark angegriffen. Bestanden die Einschlüsse aus Silicaten oder Sulfiden, so bleibt das Glühen im Wasserstoffstrom ohne Einwirkung.

Nachweis von Schwefelseigerungen. Eine außerordentlich praktische und einfache Methode ist die BAUMANNSCHE Schwefelprobe (*Met.* 3, 416).

Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt: Ein Stück Bromsilberpapier wird in eine verdünnte Schwefelsäurelösung (1 T. konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 auf 60–100 T. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur eingetaucht und mit der Sichtseite auf die zu untersuchende Eisenprobe aufgelegt. Man läßt das Papier etwa 10 Sekunden auf der Oberfläche liegen und zieht dann vorsichtig ab. An den Stellen, wo eine Anreicherung an Sulfiden stattgefunden hat, bildet sich eine schwarze Färbung des Bromsilberpapiers. In Abb. 186 ist das Ergebnis einer BAUMANNSCHE Schwefel-

probe von 2 Flußeisenblechabschnitten wiedergegeben, u. zw. entstammt der obere Bildteil, welcher stark geseigert ist, dem Kopf des Blockes, während das im unteren Bildteil dargestellte Blechstück dem Fuß des Blockes entnommen worden ist.

Nachweis von Kohlenstoff- und Phosphorseigerungen. Kohlenstoff und Phosphor werden nach HEYN (*Mitt. Materialpr.* 24, 253) durch 12% ige Kupfer-Ammoniumchloridlösung nachgewiesen.

Bei der Ausführung verfährt man in der Weise, daß man die entsprechend vorgeschliffene Probe mit der zu untersuchenden Fläche nach oben gerichtet in ein flaches Gefäß bringt, in welchem sich die Kupfer-Ammoniumchloridlösung befindet. Man läßt die Lösung, unter leichtem Schütteln, während einiger Zeit (10–30 Sekunden) einwirken und spült dann unter einem kräftigen Wasserstrahl die überschüssige Lösung und gleichzeitig das abgeschiedene Kupfer mit Hilfe des Fingers oder eines Wattebausches ab. Die phosphorreichen Stellen erscheinen bronzefarbig gefärbt, die kohlenstoffreicheren rein grau bis schwarz. In den Abb. 187 und 188 sind Beispiele von Kupfer-Ammoniumchloridätzungen wiedergegeben.

6. Die Gaseinschlüsse. Das geschmolzene Eisen löst Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff auf. Während der Abkühlung des flüssigen Metalls, ganz besonders aber während der Erstarrung, nimmt die Löslichkeit für die Gase ab, und es werden entsprechende Gasmengen frei. Die Menge der Gase ist sehr verschieden und schwankt nach der Untersuchung von GOERENS und PAQUET (*Fer.* 12, 57) bei technischen Eisensorten zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-%. Erfolgt die Abscheidung derart, daß die entwickelten Gase in der flüssigen Masse aufsteigen können, so entsteht ein dichter Block; im andern Fall sammeln sich die Gasblasen zum Teil zwischen den von den abkühlenden Wänden aus ins Innere hineinwachsenden Krystallen an und finden sich in dem erstarrten Block vor. Beispiele für das Vorkommen von Randblasen sind in den Abb. 189 und 190 wiedergegeben. Es handelt sich in diesen Fällen um weiches bzw. mittelhartes Flußeisen, welches in Metallformen (Kokillen) gegossen wurde und darin erstarrte. Die Photographien stellen den Längsschnitt der bis zur Mitte abgehobelten Blöcke dar. Man erkennt, daß ein erster Kranz von Blasen sich in unmittelbarer Nähe des Randes befindet. Diese Hohlräume werden daher auch mit dem Namen Randblasen bezeichnet. Ein anderer Teil der Gasblasen ist in Abb. 189 unregelmäßig durch den ganzen Block verstreut.

Diese Hohlräume sind mit den aus dem Metall abgeschiedenen Gasen angefüllt. Da letztere einen Überschuß an Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten, bleiben die Innenflächen der Gashohlräume blank und verschweißen bei der folgenden mechanischen Formgebung, wie dies durch direkte Versuche bestätigt worden ist. Stehen die Gashohlräume jedoch, wie bei dem in Abb. 190 dargestellten Fall, mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung, so dringt Luft ein, die Oberflächen der



Abb. 186.

Schwefeinschlüsse in Flußeisenblech, festgestellt mittels BAUMANN'Scher Schwefelprobe.



Abb. 187.

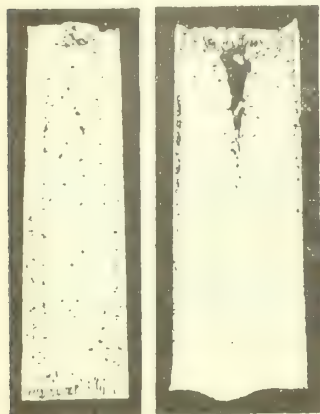
Querschnitt einer schwach geseigerten Schiene (Kupfer-Ammoniumchloridätzung).



Abb. 188.

Querschnitt einer stark geseigerten Schiene (Kupfer-Ammoniumchloridätzung).

Gashohlräume werden oxydiert, sie verschweißen nicht bei dem darauffolgenden Auswalzen und geben eine rissige, unsaubere Oberfläche, wie sie in Abb. 188 oben rechts zu beobachten ist. Wenn bei der Herstellung des Flußeisens die



189

190

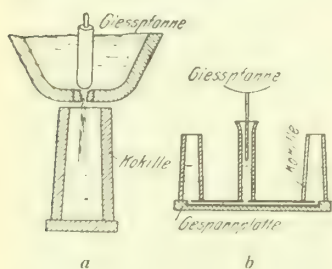
Abb. 189. Weiches Flußeisen mit Gasblasen.

Abb. 190. Mittelhartes Flußeisen mit Gasblasen und Lunker.

Abscheidung von Gasen nicht zu vermeiden ist, so muß darauf geachtet werden, daß zwischen der Blockform und den Randblasen eine genügend starke, porenfreie Metallschicht verbleibt, die das Eindringen von Luft verhindert.

7. Die Gießverfahren. Der fertige, in der Gießpfanne befindliche Stahl muß in eine provisorische Form, die sog. Blöcke oder Rohblöcke, übergeführt werden, die nach beendiger Erstarrung weiter verarbeitet werden. Zu diesem Zweck gießt man den Stahl in sog. Kokillen, d. h. starkwandige Formen aus Gußeisen oder Stahl, worin das Metall erstarrt. Man unterscheidet den Guß von oben und den Guß von unten, je nachdem das flüssige Metall ohne weiteres von oben in die Kokillen gegossen oder von unten mittels eines Trichters eingeführt wird. Abb. 191 zeigt schematisch die beiden Verfahren. Beim Guß von oben wird die Kokille auf eine starke Unterlagsplatte aus Gußeisen aufgestellt und durch Heben des Pfannenstopfens der flüssige Stahl in die Kokille ein-

laufen gelassen. Sobald eine Kokille gefüllt ist, wird durch Senken des Stopfens der Strahl unterbrochen und durch Verschieben der Gießpfanne oder der Kokillen der nächste Block gegossen. Bei dem Guß von unten werden, wie dies in Abb. 191 b



a

b

Abb. 191. Schematische Darstellung der Gießverfahren:

a Guß von oben, b steigender Guß oder Guß von unten.

schematisch angedeutet ist, mehrere Kokillen auf einer gemeinschaftlichen Platte, der sog. Gespannplatte, aufgestellt. Von einem mittleren Einguß aus führen Kanäle aus feuerfesten Steinen zu den einzelnen Kokillen. Der Stahl wird in den Trichter eingegossen und steigt allmählich in den sämtlichen Kokillen auf. Der Guß von unten hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber dem Guß von oben, ist jedoch teurer, da die Kanäle voll erstarrten Stahles, sog. Gießknochen, bleiben, die wieder umgeschmolzen werden müssen.

8. Die Mittel zur Erzeugung dichter Güsse.

Die Hohlräume im Stahl sind entweder auf Lunker oder auf Gaseinschlüsse zurückzuführen. Um erstere unschäd-

lich zu machen, ist es notwendig, daß in dem Maße, wie das Metall infolge der Erstarrung schwindet, flüssiges Metall nachfließen kann. Ein einfaches Mittel hierzu ist langsames Gießen eines möglichst wenig über den Schmelzpunkt überhitzten Stahles; in diesem Fall erstarrt bereits während des Gießens ein erheblicher Teil, und die hierdurch entstehende Volumenverminderung wird in dem Maße, wie sie entsteht, durch flüssiges Metall ausgeglichen. Indessen läßt sich dieses einfache Mittel nur in beschränktem Umfang anwenden, da bei zu langsamem Gießen das Metall in der Gießpfanne ebenfalls zu erstarren beginnt und Pfannenschalen bildet. Ein weiteres Mittel, den Umfang des Lunkers zu verkleinern, besteht in der Anwendung eines verlorenen Kopfes. Zu diesem Zweck setzt man in den oberen Teil der Kokille (vgl. Abb. 192) eine Schutzwand *F* aus feuerfestem

Material ein, wodurch der Kopf des Blockes länger flüssig bleibt als der untere Teil, der unmittelbar mit der Kokillenwand in Berührung steht. In dem Maße, wie der untere Blockteil schwindet, fließt aus dem flüssigen Oberteil Stahl nach, so daß nach endgültiger Erstarrung der ganze Hohlraum sich in dem verlorenen Kopf *ABCD* befindet, der später abgetrennt werden kann. Bei sehr schweren Blöcken, die an und für sich langsam erstarren, würde trotz der Anwendung der feuerfesten Wandung *F* der verlorene Kopf zu rasch fest werden. In solchen Fällen wird der obere Teil nach dem RIEMERSchen Verfahren durch Gebläse warm gehalten. Zu diesem Zweck kann auch Zusatz von Thermit oder elektrische Heizung dienen. Ein weiteres Mittel ist das von HARMET erfundene Pressen der Blöcke. In dem Maße, wie die Erstarrung fortschreitet und eine Volumverminderung eintritt, wird von oben und unten durch Stempel der Block hydraulisch zusammengepreßt.

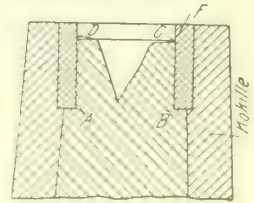


Abb. 192. Verminde- rung des Lunkers durch Anwendung eines verlorenen Kopfes.

Wenn während der Erstarrung sich Gashohlräume bilden, so wirken diese der Lunkerbildung entgegen; bei besonderer Geschicklichkeit gelingt es, die Chargenführung derart zu gestalten, daß der Gesamtraum der Gasblasen ungefähr dem Lunker entspricht, so daß letzterer nicht auftritt (Beispiel Abb. 189). Übermäßige Gasentwicklung macht ebenfalls die Blöcke undicht; als Gegenmittel verwendet man allgemein Aluminium, das während des Gießens zugesetzt wird.

2. Die Roheisenmischer.

Prinzip des Verfahrens. Die praktische Durchführung der Windfrischverfahren ist in hohem Maße davon abhängig, in welchem Grade das Roheisen in bezug auf Temperatur und Zusammensetzung von einer Charge zur andern gleichmäßige Beschaffenheit besitzt. Würde man die Abstiche der Hochöfen ohne weiteres in die Konverter überführen, so könnte nur dann ein geregelter Betrieb aufrecht erhalten werden, wenn sämtliche Hochöfen durchaus gleichen Gang besäßen. Da dies nicht zu erreichen ist, werden zwischen Hochofen und Stahlwerk große Behälter eingeschaltet, in denen die Mischung der einzelnen Roheisenabstiche erfolgt und denen dann die für das Stahlwerk bestimmten Roheisenmengen in hinreichender Gleichmäßigkeit entnommen werden.

Der Mischer muß so groß bemessen sein, daß er mehrere Abstiche des Hochofens aufnehmen kann, so daß an das Stahlwerk stets ein Eisen von gleicher oder wenig schwankender Zusammensetzung geliefert werden kann. Ein weiterer Vorteil des Mixers besteht darin, daß ein großer Prozentsatz des im Eisen enthaltenen Schwefels durch Bindung an Mangan abgeschieden wird (bis 45 %). Wenn die Mischer geheizt werden, so kann endlich dem Frischprozeß schon hier vorgearbeitet werden (Vorfrischmischer). Diese letzte Möglichkeit ist die Ursache, weshalb der geheizte Mischer mehr und mehr an Boden gewinnt.

Einrichtungen. In bezug auf Ofenform und Lagerung unterscheidet man Kippmischer und Rollmischer.

Der Kippmischer (Abb. 193) ist ein birnenförmiges Gefäß, das durch einen hydraulischen Zylinder um den Auflagerpunkt gedreht werden kann. Das Roheisen wird mittels einer auf einem Wagen vom Hochofen kommenden Transportpfanne in die an der oberen Seite befindliche Eingußschnauze eingefüllt und durch die Aus-

gußschnauze an der Birnenspitze in einen zum Stahlwerk fahrenden zweiten Roheisenwagen entleert. Kippmischer haben den Nachteil, daß für die Ausmauerung wegen der ungleichmäßigen Birnenform eine große Zahl teurer Formsteine nötig ist. Ferner sind die Kippmomente erheblich, da die Ausgußseite auch bei leerem Mischer leichter sein muß als die Eingußseite, damit der Mischer jederzeit in die Anfangsstellung zurückgeht. Infolgedessen werden die Plungerdurchmesser trotz der Anwendung hoher Wasserdrücke von 20–40 *Atm.* unverhältnismäßig groß (700 bis 1000 *mm* Durchmesser). Auch die Beheizung macht Schwierigkeiten. Aus diesen Gründen werden Kippmischer nicht über 200–300 *t* Fassungsvermögen gebaut.

Rollmischer (Abb. 194) sind längliche Gefäße mit kreis- oder kreissegmentförmigem Querschnitt. Der Miskerkörper ist ein starkwandiger Blechmantel, der wie bei allen Mischerformen fast stets basisch ausgekleidet ist. Nur dort, wo der Mischer als Sammelgefäß für Eisengießereien dient, kommt eine saure Ausmauerung in Frage.

Wenn es sich hauptsächlich um das Sammeln großer Roheisenmassen (250 bis 1400 *t*) handelt, verwendet man Zylindermischer; soll aber im Mischer vorgefrischt werden, so wählt man flachere, segmentartige Formen (Flachherdmischer 100 bis

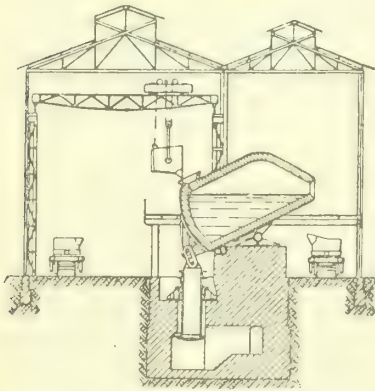


Abb. 193. Kippmischer
(*St. u. E.* 1911, 254).

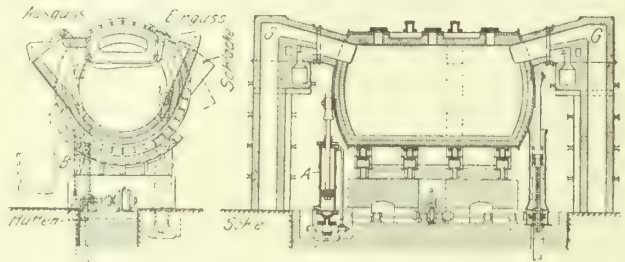


Abb. 194. Rollmischer (*St. u. E.* 1911, 259).
A Hydraulischer Antrieb, oszillierender Zylinder; B elektrischer Antrieb mit fester Führung; G Gaseintritt; L Lufteintritt.

180 *t*). Das Blechgefäß ist von 2 oder 3 kräftigen Stahlgußkränzen umgeben, die auf Rollenlagern ruhen. Das Kippen erfolgt entweder hydraulisch oder elektrisch. In Abb. 194, die einen geheizten 750 *t*-Mischer darstellt, sind beide Antriebsarten vorgesehen. Der Preßwasserzylinder *A* ist drehbar gelagert, so daß er der Bewegung der Kolbenstange folgen kann. Beim elektrischen Antrieb wird die Energie des Motors durch 2 Schneckenrädervorgelege auf eine vertikale Schraubenspindel übertragen, die einen in dem Rahmen *B* geführten Kreuzkopf trägt. Mit dem Kreuzkopf verbunden ist eine Kurbelstange, die an einem Bolzen des Miskergefäßes angreift.

Gegenüber den Kippmisern haben die Rollmischer den Vorteil, daß sie mit größeren Einsätzen bis zu 1400 *t* arbeiten können, auch bei großen Abmessungen wegen der Zylinderform eine genügende Steifigkeit besitzen, billiger und leichter auszumauern sind und einen geringeren Kraftaufwand zum Kippen benötigen, da sich der Schwerpunkt stets von selbst unter den Drehpunkt einstellt. Endlich ist eine sachgemäße Heizung nur beim Rollmischer möglich und wird auch in den meisten Fällen ausgeführt. Abb. 194 gibt eine Brennerkonstruktion wieder, bei der Gas *G* (Generator-, Hochofen- oder Koksofengas) ohne Vorwärmung in den Ofen einströmt, während die Luft *L* in Regeneratorkammern vorgewärmt wird.

3. Die Windfrischverfahren.

Der Gedanke, das Frischen von Roheisen in der Weise zu bewirken, daß durch das geschmolzene Metallbad gepreßte Luft hindurchgeleitet und die hierbei infolge der Oxydation freiwerdende Wärmemenge zum Flüssighalten des Metallbades verwendet wird, ist auf BESSEMER zurückzuführen. Im Jahre 1855 ließ er sich sein Verfahren patentieren, das nach anfänglichen Mißerfolgen durch den Schweden GÖRANSON zu dauerndem Erfolg geführt wurde. Zur Ausführung des Verfahrens wird das flüssige Roheisen in einen mit kieselsäurereicher feuerfester Masse ausgekleideten Behälter, den sog. Konverter oder die Birne, eingeführt und durch den durchlöchernten Boden oder seitlich Wind durchgepreßt. Unter diesen Umständen läßt sich die Oxydation von Silicium, Mangan und Kohlenstoff herbeiführen, nicht aber diejenige des Phosphors. Dieser kann nur dann oxydiert werden, wenn eine stark kalkhaltige basische Schlacke vorhanden ist, um die gebildete Phosphorsäure zu binden. Die Anwendung einer kalkreichen Schlacke ist jedoch nicht möglich bei einer kieselsäurereichen

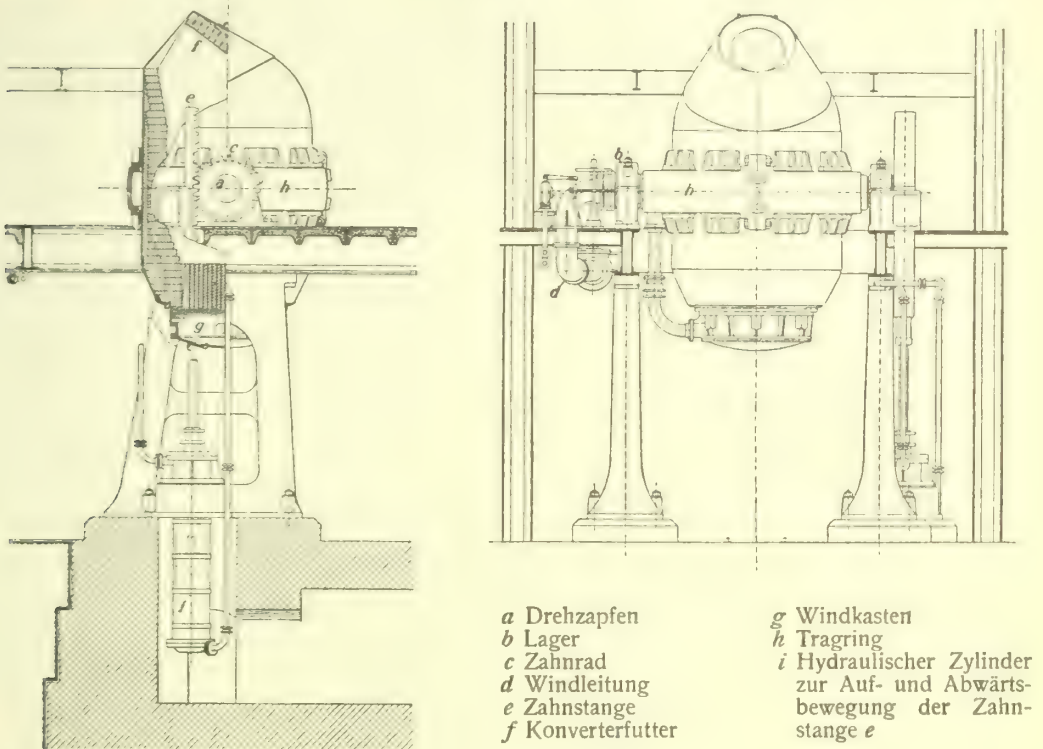


Abb. 195. Konverter.

Auskleidung des Konverters, da infolge der hohen Temperatur, die bei diesem Prozeß zur Anwendung gelangt, das Futter in kürzester Zeit zerstört würde. Die Herstellung eines den erforderlichen Ansprüchen genügenden basischen Futters gelang den Erfindern THOMAS und GILCHRIST im Jahre 1878. Sie ermöglichten hierdurch die Anwendung einer hochbasischen Schlacke durch Zusatz von gebranntem Kalk zu dem zu frischenden Roheisen und sicherten damit die Entphosphorung des letzteren. Allerdings ist es notwendig, ein siliciumarmes Roheisen zu verwenden, damit die Schlacke genügend basisch bleibe, dafür muß aber der Phosphorgehalt hoch genug sein, um die erforderliche Wärmemenge während der Durchführung des Prozesses zu liefern.

Öfen und Einrichtungen. Die Windfrischverfahren werden in kippbaren Öfen ausgeführt, die Birnen oder Konverter genannt werden.

Der Konverter (Abb. 195) besteht aus einem birnenförmigen Gefäß mit feuerfestem Futter *f*, das zur Aufnahme des flüssigen Metallbades und der Schlacke bestimmt ist. Um den Blechmantel legt sich ein Tragring *h* aus Stahlgußsegmenten, die mit den Drehzapfen *a* fest verschraubt sind. Der eine der beiden Zapfen, die auf gußeisernen Ständern in Rotgußlagern ruhen, trägt ein Zahnrad *c*, das in eine hydraulisch angetriebene Zahnstange *e* eingreift und die Drehung der Birne bewirkt. Durch den andern, hohl ausgebildeten Zapfen tritt der von einem Kolbengebläse

eingeführte Wind in die am Blechmantel heruntergeführte Windleitung und gelangt in den Windkasten *g*, von dem aus die Verteilung des Windes in das flüssige Metallbad durch eine große Zahl feiner Luftkanäle erfolgt. Diese Kanälchen befinden sich in dem Konverterboden, der meist in einer besonderen Anlage hergestellt und fertig in die ausgemauerte Birne hineingeschoben wird. Als Absperrorgane für die Windleitung kommen Doppelsitzventile zur Anwendung, die durch weiche Kupferplatten abgedichtet sind. Um die Bildung eines explosiblen Gasgemisches bei abgestellter Windleitung durch zurückströmende Gase zu vermeiden, wird zwischen Absperrventil und Windkasten ein Sicherheitsventil eingebaut, das sich automatisch öffnet, wenn das Windventil geschlossen wird.

Das Einfüllen des Roheisens und Abgießen von Schlacke und Flußeisen erfolgt bei wagrechter Stellung der Birne, so daß flüssige Massen nicht in die Windkanäle des Konverterbodens eindringen können. Während der Aufwärtsbewegung des Konverters wird das Gebläse angestellt, und jetzt verhindern die Windstrahlen, die unter Druck durch Metall und Schlacke hindurchblasen, daß Metall in die Kanäle einfließt. Dieser Druck ist so stark, daß große Massen von Metall und Schlacke nach oben geschleudert werden, deren Verlust nur durch eine angemessene Höhe des freien Raumes über der Metalloberfläche vermieden werden kann. Trotzdem wird ein Teil der flüssigen Materialien aus der Öffnung ausgeworfen (Konverterauswurf) und bildet Ansätze im Konverterkamin, die von Zeit zu Zeit entfernt werden. Ein anderer Teil setzt sich an der Mündung der Birne fest und bildet die sog. Konverterbären, deren Beseitigung ebenfalls nach einer gewissen Betriebszeit notwendig wird. Zu diesem Zweck wird die Birne entweder in horizontale Lage gekippt und die Bären mit Hilfe langer Stangen abgestoßen, oder man dreht den Konverter um 180°, so daß die Mündung nach unten zeigt, und drückt mit Hilfe des hydraulischen Bodeneinsetzwagens, der einen geeigneten Aufsatz erhält, die Ansätze ab.

Die Kippbewegung wird durch Druckwasser bewirkt. Durch Anheben des Kolbens greift die mit der Kolbenstange fest verbundene Zahnstange in das Ritzel ein, so daß eine Drehung der Birne eintritt. Die Steuerung des Windzylinders erfolgt durch ein Vierwegeventil, das Verbindungen der Zu- und Abflußleitung mit dem Zylinderraum über und unter dem Kolben ermöglicht.

Ausmauerung. Das Mauerwerk soll der chemischen und thermischen Einwirkung von Metall und Schlacke möglichst lange Widerstand leisten. Beim basischen Verfahren kommen nur CaO - und MgO -haltige Rohstoffe in Frage. Kalk selbst eignet sich nicht, weil er infolge seiner starken Neigung zur Wasseraufnahme nicht aufbewahrt werden kann. Reine Magnesia scheidet wegen ihres hohen Preises aus. Das ausschließlich für die basische Ausmauerung angewendete Material ist der Dolomit, ein Calcium-Magnesium-Carbonat, der in noch zu besprechender Weise vorbereitet wird. Das saure Futter besteht aus Quarz, der fein gemahlen und mit einem geringen Zusatz von Ton als Bindemittel zu Steinen geformt und gebrannt wird. Die Abnutzung des sauren Mauerwerks ist wesentlich geringer als beim basischen Verfahren, weshalb hier besondere Anlagen zur Herstellung des feuerfesten Materials fehlen. Nur der Boden ist durch die Einwirkung des Eisenoxyds, welches sich an den Winddüsen bildet, stärkerem Verschleiß ausgesetzt.

In der Regel stehen mehrere Konverter nebeneinander und werden abwechselnd betrieben. Während der eine bläst, wird ein zweiter beschickt oder entleert und ein dritter und vierter sind in Reparatur oder werden angeheizt. Die sämtlichen Steuerapparate aller Konverter sowohl für die Windventile als auch die Kippzylinder sind häufig auf einer Bühne vereinigt, von der aus die gesamte Anlage überschaut werden

kann. Diese Steuerbühne liegt dann den Birnen gegenüber und muß gegen Funkenauswurf geschützt sein, so daß der Steuermann auch während des Kippens, das mit einem starken Funkenregen verbunden ist, nicht belästigt wird.

Für die Abmessungen der Konverter ist naturgemäß in erster Linie das Einsatzgewicht maßgebend, und in der folgenden Tabelle ist das Konvertervolumen für verschiedene Chargen angegeben.

Wie aus dieser Gegenüberstellung hervorgeht, erfordern die basischen Konverter ein wesentlich größeres Volumen als die sauren. Dieser Unterschied ist begründet durch die größeren Schlackenmengen, die beim basischen Verfahren^{3, 4} des Metallvolumens ausmachen.

GILLHAUSEN hat über die Abmessungen einer großen Zahl von basischen Thomasbirnen Untersuchungen angestellt, die auszugsweise in der Tabelle auf S. 424 zusammengestellt sind.

Inhalt der Konverter im Verhältnis zum Einsatz (nach NOBLE).

Einsatzgewichte <i>t</i>	Kleinstes Konvertervolumen <i>cbm</i>	
	Saurer Prozeß	Basischer Prozeß
2	3	—
4	5,5	—
6	7,5	11
8	9,4	12,8
10	10,6	15
12	12,5	17
15	15,3	19,5
18	—	22,5

Auf Grund seiner Untersuchung kommt GILLHAUSEN zu folgenden Schlüssen. Der Rauminhalt der Birne ist zur Vermeidung von Verlusten durch Konverterauswurf möglichst reichlich zu bemessen. Wenn man den Rauminhalt von 1 *t* flüssigen Eisens zu 0,14 *cbm* annimmt, so beträgt im Mittel das Verhältnis von Einsatzvolumen zu Birnenvolumen 1 : 6. Aus denselben Gründen ist eine große Birnenhöhe vorteilhaft. Im Mittel ist sie doppelt so groß als der Birnendurchmesser. Die Höhe des Eisenbades ist wesentlich für eine erfolgreiche Reaktion des eingeblasenen Windes. Die Luft muß genügend lange mit dem Bad in Berührung bleiben, damit die Umsetzung zwischen Sauerstoff und Fremdkörpern stattfinden kann. Hierdurch ist eine Mindesthöhe von etwa 500 *mm* gegeben. Andererseits darf die Badhöhe nicht zu groß sein, weil sonst der Gebläsedruck und die Arbeit der Gebläsemaschine übermäßig gesteigert würde, und die obere Grenze liegt bei etwa 700 *mm*. Für eine richtige Windverteilung ist ferner die Wahl von Querschnitt und Zahl der Winddüsen bestimmend. Ein großer Gesamtquerschnitt der Düsen und viele einzelne Löcher werden den Verlauf des Frischprozesses beschleunigen. Der Düsendurchmesser beträgt 12–18 *mm*, ihre Zahl 60–280 und der gesamte Blasquerschnitt 10–20 *qcm t*. Für die Größe und Lage der Mündung ist die Erwägung maßgebend, daß bei einer starken Exzentrizität die ausströmenden Gase an der schrägen Wandung einen größeren Widerstand finden, wodurch einerseits das Zurückfallen mitgerissener Eisen- und Schlackenteile begünstigt, andererseits die Bildung von Ansätzen befördert wird. Bei großem Mündungsquerschnitt kann der Winddruck geringer sein, und der Auswurf ist weniger stark. Endlich muß die Mündung so angebracht sein, daß man bei horizontaler Lage der Birne durch die Mündung den Boden beobachten kann, um erforderliche Reparaturen festzustellen. Das Kippen der Birne muß leicht und sicher bewirkt werden können, so daß im geeigneten Augenblick sofort die Birne umgelegt und das Gebläse abgestellt werden kann. Bei Störungen des Kippwerks soll der Konverter selbsttätig in seine Ruhelage zurückkehren, damit Unfälle durch unbeabsichtigtes Entleeren der Birne vermieden werden. Zu diesem Zweck wird die Gewichtsverteilung so vorgenommen, daß der Schwerpunkt des leeren Converters sowohl mit neuer Ausmauerung als auch bei abgefressenem Futter unter der Drehachse liegt. Wegen der eigenartigen Form muß zur Schwerpunktberechnung der Konverter in einzelne Teile zerlegt werden, deren Gewicht und Schwerpunkt gesondert bestimmt wird. Aus Gewicht- und Schwerpunktabstand von der Drehachse des Converters lassen sich dann die Drehmomente bestimmen, die den Konverter teils aufzurichten (positiv), teils zu kippen (negativ) suchen.

1. Das basische Windfrischverfahren: Thomasprozeß.

a) Metallurgischer Verlauf des Thomasprozesses. Während die Oxyde des Siliciums und Mangans, wenn diese allein in dem Roheisen enthalten sind, keiner besonderen Zusätze bedürfen, um als Schlacke aus dem Metallbad auszutreten, muß die Phosphorsäure von einer hinreichenden Kalkmenge gebunden werden, damit die Entphosphorung des Metallbades möglich sei. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß genügend Kalk vorhanden sein muß, um ein Tetraphosphat, 4 CaO , P_2O_5 , zu bilden. Die erforderliche Kalkmenge wird durch Zusatz von gebranntem Kalk eingeführt, u. zw. muß der zur Bildung eines entsprechenden Kalksilicats nötige Kalk außer dem zur Bindung von Phosphorsäure bestimmten hinzu-

Abmessungen von Thomasbirnen.

Numer der Birne	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Erbauungsjahr	1894	1895	1895	1899	1900	1904	1904	1905	1907	1907	1907	1907
Einsatz in <i>t</i>	15	15	15	20	16	20	24	15	11	24	25	22
Einsatz in <i>cbm</i>	2,10	2,10	2,10	2,80	2,24	2,80	3,36	2,10	1,54	3,36	3,50	3,04
Inhalt der Birne in <i>cbm</i>	13,83	13,85	16,14	19,05	18,09	23,64	18,74	21,04	11,12	24,17	20,21	31,72
Inhalt für 1 <i>t</i> Einsatz in <i>cbm</i> .	0,92	0,92	1,08	0,95	1,13	1,18	0,78	1,40	1,01	1,00	0,82	1,44
Einsatz in <i>cbm</i> zu Birneninhalt	1:6,6	1:6,6	1:7,7	1:6,8	1:8,1	1:8,4	1:5,6	1:10	1:7,2	1:7,2	1:5,8	1:10,4
Höhe des Eisenbades	550	500	600	720	650	570	700	600	530	620	650	690
Größter Baddurchmesser	2000	2300	2150	2450	2400	2500	2460	2400	1925	2600	2500	1130 1280
Badhöhe zu Baddurchmesser . .	1:3,64	1:4,60	1:3,59	1:3,41	1:3,69	1:4,38	1:3,52	1:4,00	1:3,63	1:4,32	1:3,85	1:3,77
Größter Birendurchmesser . . .	2150	2300	2200	2450	2470	2500	2460	2450	1925	2600	2500	2600
Größter Birendurchschnitt in <i>qcm</i>	36 305	41 548	38 013	47 143	47 916	49 087	47 529	41 143	29 104	53 093	49 087	53 093
Mündungsdurchmesser	980	1150	1200	900	1200	1200	1200	1250	800	1250	820	650
Mündungsquerschnitt zu Birnen-												
querschnitt	1:4,82	1:4,01	1:3,26	1:7,41	1:4,24	1:4,34	1:4,21	1:3,84	1:5,82	1:4,25	1:9,28	1:16,1
Größe lichte Höhe	4430	4100	4550	4750	4900	5550	4850	5000	3900	5400	4950	5950
Birendurchmesser zu Höhe	1:2,61	1:1,78	1:2,62	1:1,94	1:1,98	1:2,22	1:1,97	1:2,04	1:2,02	1:2,08	1:1,98	1:2,29
Exzentrizität der Mündung . . .	850	900	810	600	870	900	1100	850	800	975	625	1100
Mauersärke im mittleren Teil . .	380	420	380	375	350	450	500	400	400	500	500	450
Bodenstärke	580	790	560	700	700	695	800	660	550	900	850	600
Anzahl und Durchmesser der												
Düsen	120 × 17	242 × 14	153 × 12	200 × 12	100 × 18	192 × 13	280 × 13	152 × 15	63 × 15	250 × 13	111 × 15 64 × 13	150 × 16
Gesamt-Düsenquerschnitt in <i>qcm</i>	272	373	173	226	254	255	371	269	112	331	251	302
Düsenquerschnitt für 1 <i>t</i> Einsatz	18,3	24,8	11,5	11,3	15,9	12,7	15,5	17,9	10,1	13,8	10	13,7
Winddruck an der Birne	1,3-2,2	1,2-1,7	1,4-2,4	1,8-2,1	1,5-2,3	1,3-2,3	1,2-2,2	1,5-2	1,4-2,5	1,5-2	1,4-2,2	1,2-1,9
Windgeschwindigkeit an den												
Düsen	276	242	413	463	309	387	327	302	458	392	505	407
Windgeschwindigkeit an der												
Mündung	72,8	52,7	48,5	115	51,8	60,8	78,6	44,7	79,8	68,9	238	242

gefügt werden. Bevor die allgemeinen Gesichtspunkte für die Durchführung des Thomasprozesses zur Erörterung gelangen, sei zunächst ein Beispiel für seinen metallurgischen Verlauf dargestellt.

Beispiel. Verlauf einer Thomascharge (nach WÜST und LAVAL, Mitt. eis. Aachen 3, 1). Die Roheisenmenge betrug etwa 11 t, der Kalkzusatz 1760 kg. Zur Ermittlung des metallurgischen Verlaufs eines Frischprozesses werden nach bestimmten Zeitabschnitten Proben von Metall, Schlacke und Gas entnommen und ihre Zusammensetzung bestimmt. Zur graphischen Darstellung verwendet man ein Koordinatensystem mit der Zeit als Abszisse und den Zusammensetzungen als Ordinaten.

Die Veränderungen des Metallbades. In Abb. 196 sind die Veränderungen eingetragen, welche die Zusammensetzung des Metallbades erfährt. Die nachstehende Tabelle 6 enthält die Zahlenwerte, aus denen die verschiedenen Kurven von Abb. 196 konstruiert wurden.

Tabelle 6.

Beispiel für die Veränderungen des Metallbades während der Durchführung des Thomasprozesses.

Blasezeit in Minuten	Nummer der Metallprobe	C	Si	Mn	P	S
	Roheisen	3,42	0,83	1,06	1,789	0,092
2'	1	3,23	0,020	0,54	1,785	0,073
4'	2	2,85	0,012	0,39	1,633	0,086
6' 15"	3	1,85	0,008	0,26	1,586	0,095
8' 15"	4	0,92	0,009	0,24	1,526	0,091
10'	5	0,025	0,007	0,18	1,386	0,107
12' 15"	6	0,014	0,008	0,24	0,134	0,062
13' 45"	7	0,014	0,007	0,18	0,041	0,043
14' 15"	8	0,014	0,007	0,16	0,029	0,034
	Fertigstahl	0,16	0,007	0,26	0,050	0,040

Das Silicium (Kurve *Si*) verbrennt sofort nach den ersten Minuten bis auf geringe Spuren. Gleichzeitig verbrennt auch ein großer Teil des Mangans (Kurve *Mn*). Nach 2 Minuten ist der Mangan Gehalt auf die Hälfte gesunken, um während des weiteren Verlaufs des Blasens nur noch eine geringe weitere Abnahme zu erfahren. Die anfängliche rasche Verminderung hängt offenbar insofern mit der Siliciumverbrennung zusammen, als die gebildete Kieselsäure sich mit einer starken Base zu sättigen sucht. Der Kalk kann als solche zunächst nicht dienen, da er ungeschmolzen auf der Badoberfläche schwimmt und nur wenig mit der Kieselsäure in Berührung treten kann; auch ist die Temperatur noch so niedrig, daß die Bildung eines Kalksilicats nur langsam erfolgen würde. Dagegen ist das im Metallinnern gebildete Manganoxydul wohl geeignet, sich mit der Kieselsäure zu verschlacken, umsomehr, als die Mangansilicate sehr leichtflüssig sind. Solange also durch die Verbrennung des Siliciums Kieselsäure gebildet wird, oxydiert sich das Mangan in gleichem Maße, um sofort langsamer zu verbrennen, sobald das Silicium aus dem Metallbad verschwunden ist. Der Kohlenstoff (Kurve *C*) vermindert sich in den ersten Minuten – während der Oxydation des Siliciums – langsam, dann aber sehr rasch, um nach etwa 10 Minuten bis auf wenige hundertstel Prozente zu sinken. Während der Kohlenstoffverbrennung entweichen erhebliche Mengen von Kohlenoxyd, die sich an der Konvertermündung entzünden und eine lang herauslodende, blau umsäumte Flamme bilden. Das Ende der Kohlenstoffverbrennung zeigt sich durch eine plötzliche Verkürzung der Flamme an. Der Phosphor (Kurve *P*) sinkt anfänglich nur wenig. Immerhin vermindert sich während der ersten 10 Minuten sein Gehalt von 1,8 auf 1,4%. Erst nachdem der Kohlenstoff vollkommen oxydiert ist, setzt die Phosphorverbrennung energisch ein, und es genügen wenige Minuten Nachblasen, d. h. Wind-einführung nach beendeter Kohlenstoffverbrennung, um den Phosphor bis auf einige hundertstel Prozente zu entfernen. Die gegenseitige Lage der Phosphor- und Kohlenstoffkurven ist kennzeichnend für den Thomasprozeß. Selbst das Tetracalciumphosphat ist unter den vorliegenden Bedingungen noch verhältnismäßig leicht reduzierbar durch Reduktionsmittel wie Silicium und Kohlenstoff. Solange also noch Kohlenstoff im Metall enthalten ist, kann eine wirksame Entphosphorung nicht eintreten, da der Kohlenstoff das Calciumphosphat immer wieder reduzieren würde.

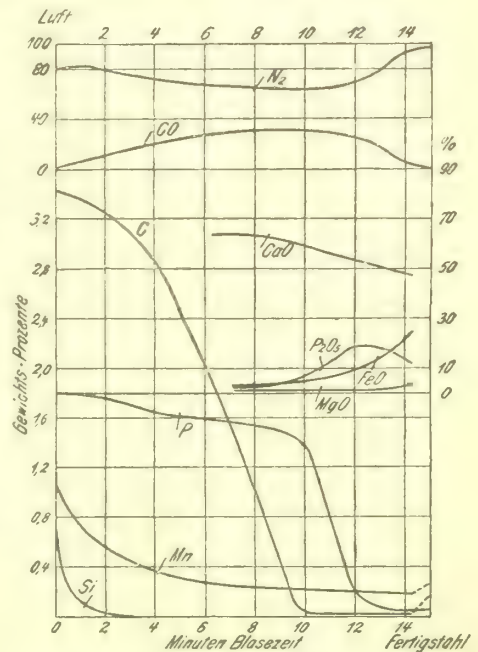


Abb. 196. Metallurgischer Verlauf des Thomasprozesses (WÜST und LAVAL).

Die Veränderungen des Schlackenbades. In Tabelle 7 sowie in der entsprechenden Kurve auf Abb. 196 sind die Veränderungen dargestellt, die das Schlackenbad während des Frischens erfährt. Während der ersten 10–12 Minuten findet sich noch keine eigentliche Schlacke vor, sondern der nichtmetallische Teil des Bades besteht aus Kalkstückchen, die von einer kleinen Menge geschmolzener Schlacke umgeben sind. In dem Maße, wie die Temperatur durch die Entphosphorung steigt und der Schmelzpunkt des Kalkes infolge der Aufnahme von Phosphorsäure sinkt, wächst die Menge der geschmolzenen Schlacke. Der Kalkgehalt (Kurve CaO) bleibt zunächst unverändert, um abzunehmen, sobald durch die Oxydation des Phosphors die Gesamtschlackenmenge zunimmt. Der Gehalt an Phosphorsäure verändert sich in den ersten 10 Minuten nur wenig, um dann rasch zuzunehmen, einen Höchstwert zu erreichen und weiterhin etwas zu sinken.

Tabelle 7.

Beispiel für die Veränderung des Schlackenbades während der Durchführung des Thomasprozesses

Blasezeit in Minuten	Nummer der Schlacken- probe	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	CaS	FeO	Rest (CO ₂ + H ₂ O)
2'	I	3,75	0,27	0,52	0,66	8,00	68,30	0,37	1,31	16,10
4'	II	5,72	0,33	0,81	2,26	8,80	65,10	0,42	2,64	12,81
6' 15''	III	4,74	0,34	0,64	2,87	6,89	63,00	0,53	2,90	17,31
8' 15''	IV	4,26	0,51	0,86	2,81	6,90	63,68	0,50	3,30	16,59
10'	V	5,50	0,64	0,91	6,36	12,10	58,80	0,72	4,64	7,58
12' 15''	VI	4,86	0,70	0,98	19,64	8,74	52,46	0,56	10,24	0,25
13' 45''	VII	4,72	0,72	2,81	14,80	6,34	49,88	0,18	19,20	0,61
14' 15''	VIII	4,23	0,57	2,89	11,57	6,05	47,82	0,18	25,58	0,86

Letzteres hat seinen Grund in der Eisenverbrennung während der letzten Minuten, wie aus der Kurve des Eisenoxyduls (Kurve FeO) hervorgeht. Solange der Kohlenstoff noch nicht verbrannt ist, enthält die Schlacke weniger als 5% Eisenoxydul; mit der Verbrennung des Phosphors setzt auch die Eisenverbrennung ein, die zuerst langsam, dann aber immer rascher erfolgt. Hieraus geht hervor, daß umsomehr Eisen verbrannt werden muß, je weiter die Entphosphorung getrieben werden soll. Der Gehalt an Magnesia gibt einen Anhalt für die Menge an Konverterfutter, die von der Schlacke aufgelöst wird. Entsprechend der hohen Temperatur gegen Ende des Prozesses steigt der Magnesia-gehalt (aus dem Dolomit der Auskleidung herrührend) rasch an. Wie aus der später auszuführenden Stoffbilanz hervorgeht, gibt der Gehalt der Schlacke an Magnesia ein Mittel an die Hand, um rechnerisch zu ermitteln, wieviel Futtermasse gelöst worden ist.

Veränderungen der Gase. Der Sauerstoff der eingeblasenen Luft wird vollständig zur Oxydation der verschiedenen Körper verwendet. Sind die Oxydationsprodukte fest, wie bei Kieselsäure, Manganoxydul, Eisenoxydul, Phosphorsäure, so entweicht im wesentlichen Stickstoff. Während der Kohlenstoffverbrennung bildet sich Kohlenoxyd. Zu Beginn und gegen Ende des Prozesses entweicht daher ein Gasmisch, welches außer Stickstoff nur wenig andere Bestandteile enthält, in der Zwischenzeit ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff (vgl. die Kurve N_2 und CO).

Das in den Kurven dargestellte Beispiel gibt nur einen ungefähren Anhalt über den Verlauf des Thomasprozesses, da infolge der durch die Entnahme von Proben erforderlichen Unterbrechungen des Prozesses dieser gewisse Veränderungen erfährt, die zu einer ungünstigen Schlackenzusammensetzung u. dgl. führen. Allgemein sei zum Verlauf des Prozesses noch Folgendes ausgeführt. Der Verlauf des Prozesses ist von einer Reihe von Umständen abhängig, unter denen die Temperatur des Roh-eisens und seine Zusammensetzung in erster Linie von Bedeutung sind. Von dem normalen Gang einer Charge unterscheidet sich der heiße und der kalte Gang. Weiterhin kommt in Frage der Zustand des Konverters, des Kalkzuschlags u. dgl. Was als normaler Gang zu bezeichnen ist, hängt von den Verhältnissen ab. Als wichtigstes Kennzeichen für eine normale Charge gelten Temperatur und Zusammen-setzung des fertigen Stahles. Letzterer muß genügend hoch über seinen Schmelz-punkt erhitzt sein, um während der Zeit zwischen dem Fertigblasen bis zum beendigten Gießen vollständig flüssig zu bleiben. Je kürzer diese Zeit ist, umso weniger braucht der Stahl überhitzt zu sein; je länger das Gießen dauert (z. B. infolge des Abgießens vieler kleiner Blöcke), eine umso stärkere Überhitzung ist erforderlich, wenn man verhüten will, daß bereits ein Teil des Stahles in der Gießpfanne zu erstarren beginne und dort eine Pfannenschale, d. h. eine Schicht erstarrten Stahles bilde, die einen Eisenverlust bedeutet und schwierig zu entfernen ist. Zu heiße

Chargen haben den Nachteil, daß infolge der hohen Endtemperatur die Eisenverbrennung begünstigt, die Entphosphorung dagegen verlangsamt wird. Die Dauer des Nachblasens wird in die Länge gezogen, der Eisenverlust steigt, und der Sauerstoffgehalt des Metallbades wird unverhältnismäßig hoch. Die Folge davon ist, daß bei der nachfolgenden Desoxydation viel Desoxydationsmittel verbraucht und infolgedessen, da letztere stets kohlenstoffhaltig sind, viel Kohlenoxyd gebildet wird. Letzteres macht den Stahl unruhig während des Vergießens und veranlaßt die Entstehung poröser Blöcke. Eine weitere unangenehme Folge des zu heißen Ganges liegt in der starken Abnutzung des Konverterfutters. Je höher die Schlackentemperatur ist, umso stärker ist ihr Lösungsvermögen für die Bestandteile der Auskleidung, das durch den Eisengehalt der Schlacke noch besonders verstärkt wird.

Es würde aus den genannten Gründen von großem Vorteil sein, wenn es gelänge, die Temperatur des Metallbades während der Durchführung des Prozesses fortlaufend zu messen. Ein derartiges Mittel hat man bis jetzt noch nicht. Wohl kann man mittels optischer Pyrometer Messungen an der Konverterflamme ausführen, wie dies wiederholt versucht worden ist; indessen geben diese nicht die wirklichen Flammentemperaturen wieder und besitzen daher nur relativen Wert. Es bedarf daher gerade beim Thomasprozeß besonders eingehender Erfahrungen, um rechtzeitig zu erkennen, welche Maßregeln zu ergreifen sind, um den Verlauf des Frischens innerhalb der normalen Grenzen zu halten.

Je höher die Temperatur des Roheisens ist, umso rascher verläuft die Verbrennung des Siliciums und des Kohlenstoffs. Ist, wie dies bei stark erhitzten Roheisen der Fall zu sein pflegt, gleichzeitig ein hoher Siliciumgehalt vorhanden, so wird gleich zu Beginn des Prozesses die Temperatur so stark gesteigert, daß ein zu heißer Verlauf der Charge die Folge ist. Um die ungünstigen Wirkungen des zu heißen Chargenganges abzuschwächen, wird eine Kühlung der Charge vorgenommen, was durch Zusatz von Schmiedeeisenschrot, Kalkhydrat, Walzsinterbriketts u. dgl. (Düdelinger-Verfahren) geschehen kann. Man verfährt wohl auch in der Weise, daß man vor Beginn des Prozesses nur einen Teil des Kalkzuschlags aufgibt, den Rest vor Beginn des Nachblasens. Bei zu niedriger Anfangstemperatur des Roheisens, ferner bei kaltem Konverter kann ein zu kalter Chargengang eintreten. Wirksame Gegenmittel zur Abwendung der Folgen eines kalten Ganges gibt es kaum; wohl hat man stellenweise versucht, siliciumreiches Roheisen zuzufügen. Zwar gelingt es hierdurch, die Temperatur infolge der Siliciumverbrennung zu steigern; jedoch wird die spätere Entphosphorung erschwert, da die Schlacke zu viel Kieselsäure enthält und der weitere Zusatz eines Überschusses von Kalk wiederum eine Abkühlung zur Folge haben würde.

Rückphosphorung. Nach beendetem Frischen wird der Stahl desoxydiert. Wollte man die Zusätze geben, während die Schlacke noch auf dem Metallbad vorhanden ist, so würde die reduzierende Wirkung der Desoxydationsmittel sich nicht nur auf das im Metallbad gelöste Eisenoxydul erstrecken, sondern auch auf die Phosphorsäure der Schlacke, was eine Rückwanderung des Phosphors in den Stahl, die Rückphosphorung, zur Folge haben würde. Es wird daher zunächst durch Umlegen des Konverters die Schlacke soviel wie möglich abgegossen und hierauf die in einem Flammofen vorgewärmten Desoxydationsmittel zugesetzt. Dabei ist eine wenn auch geringe Rückphosphorung nicht zu vermeiden, da immer etwas Schlacke zurückbleibt. Um ihre Reaktionsfähigkeit zu vermindern, bringt man etwas gebrannten Kalk darauf, wodurch sie abgesteift und die Rückphosphorung eingeschränkt wird.

b) Ofen und Einrichtungen. Die Ausgestaltung der Konverter wurde bereits erwähnt. Gesamtanlage eines Thomasstahlwerks ist in Abb. 197 wiedergegeben.

Die Roheisenpfanne *A* wird mit dem elektrischen Kran aus dem Roheisenwagen gehoben und in den Roh-eisenmischer *B* entleert. Die Mischerbühne liegt mit der Konverterbühne auf einer Höhe und in deren Verlängerung. Unter der Bühne können bei geheizten Mixern die Wärmespeicher mit den Kanälen und Ventilen angeordnet werden, wodurch sie wie auch der Mischerantrieb gleichzeitig gegen Roh-eisenspritzer beim Ausgießen der Pfanne geschützt sind. Das Gasventil liegt in der Halle, das Luftventil außerhalb, so daß ein Durchgang unter der Bühne frei bleibt. Der Mischerantrieb ist nicht gezeichnet. Der Transportkran mit der starren Führung *C* führt eine zweite Roheisenpfanne unter die Ausguß-schnauze (in der äußersten Kippstellung punktiert gezeichnet) und fährt zur Konverterhalle, wo die Pfanne *D* in die wagrecht stehende Birne entleert wird. Die Führung des Kranes ist so ausgebildet, daß sie

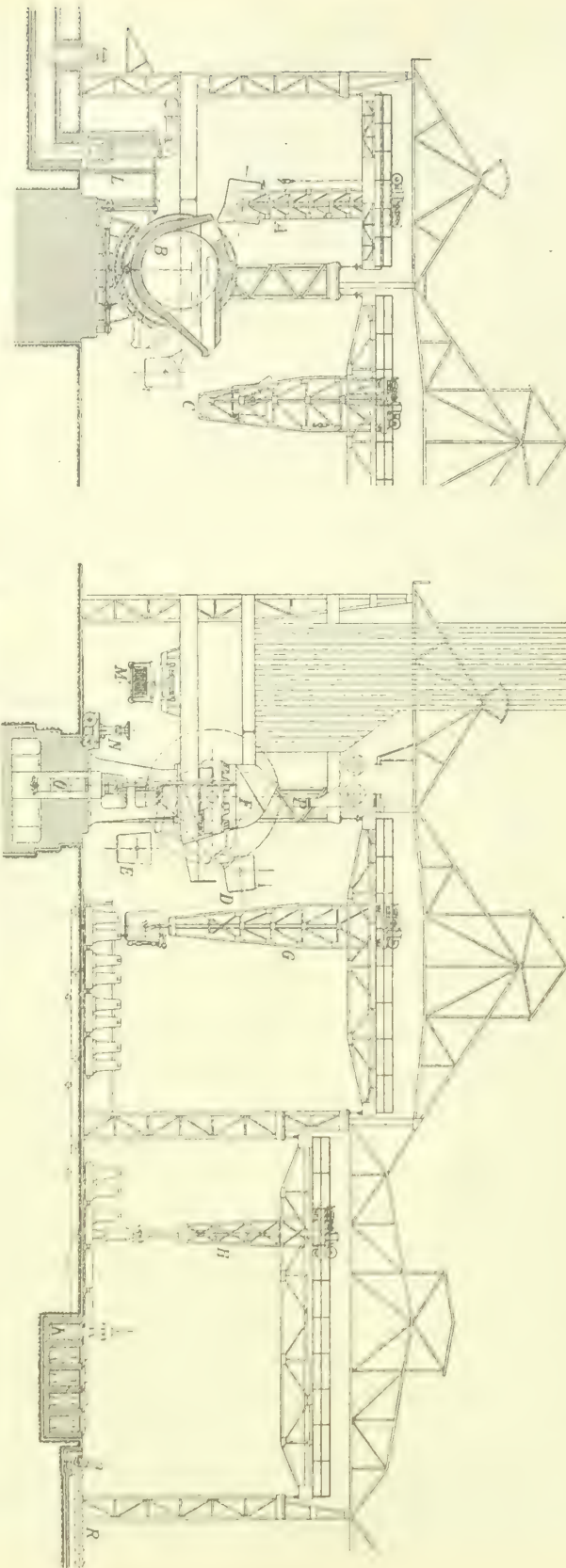


Abb. 197. Thomasstahlwerk. Gesamtanlage.

A Roheisenpfanne, das vom Hochofen kommende Roheisen in den Mischer gießend; *B* geheizter Rollmischer; *C* Roheisenpfanne zum Befördern des Roheisens vom Mischer zum Konverter; *D* Roheisenpfanne, das vom Mischer kommende Roheisen in den umgelegten Konverter gießend; *E* Schlackepfanne; *F* Konverter; *G* Gießkran; *H* Stripperkran; *K* Tiefofen (Ausgleichsgruben); *L* Wärmespeicher des Mixers; *M* Bodeneinsetzwagen; *N* Bodeneinsetzwagen; *O* Hydraulischer Zylinder zum Umlegen des Konverters; *P* Kalkrichter; *R* Rollgang des Walzwerks.

bequem in den ausklappbaren Bühnenausschnitt zum Entleeren der Pfanne eingefahren werden kann. Links unter der Konverterbühne ist eine Fahrbahn für die Katze zum Transport der Konverterböden *M* angebracht. *N* ist der Bodeneinsetzwagen, *O* der hydraulische Kippzylinder. Die oberhalb des Konverters angegebene Hängebahn entnimmt den Kalk aus einem Kalksilo und füllt die kleinen Trichter *P*, die sich unmittelbar über der Konvertermündung befinden. *G* ist der Gießkran mit der Gießpfanne *E*, die das Flußeisen aus dem Konverter aufnimmt und über die Gießformen oder Kokillen fährt. Das Gießen erfolgt in der Weise, daß ein feuerfest umkleideter Stopfen, der eine Öffnung im Boden der Pfanne verschließt, angehoben wird. Das Eisen fließt dann in einem fingerdicken Strahl in die untergestellten Kokillen (vgl. Abb. 191). In der Anlage nach Abb. 197 stehen die Gießformen auf Wagen, die nach beendigem Guß durch einen unterhalb der Hüttensohle liegenden Kettenzug zur Stripperhalle befördert werden. „Strippen“ nennt man das Abziehen der Kokillen von den erstarrten Blöcken. Da die warmen Blöcke fest an den Wänden der Form haften, so drückt man mit dem Stripperkran *H* einen Stift gegen die Oberfläche des Blockes, während man mit der Zange an den Nasen der Kokille angreift. Nachdem die Form abgestreift ist, zeigt der Block schon durch die Farbe, daß er ungleich warm ist. Die äußeren Begrenzungsflächen sind schon dunkelrot, während das Innere noch flüssig sein kann. Wollte man ein solches Material ohne weiteres auswalzen, so würden die inneren weichen Teile herausgepreßt und eine sachgemäße Arbeit unmöglich sein. Um einen Ausgleich der Wärme an den verschiedenen Blockstellen durchzuführen, stellt man die Blöcke in sog. Ausgleichgruben *K*, die zuerst von GJERS angewendet worden sind. In ihrer einfachsten Form sind es gemauerte Kammern in größerer Zahl, von denen jede einen Block aufnehmen kann. Hier wird der Wärme Zeit gelassen, aus dem Blockinnern nach außen abzufließen. Die Wände des Mauerwerks nehmen ebenfalls einen Teil der Wärme auf, so daß der nächstfolgende Block auch durch Strahlung von außen beheizt wird. Ohne jede Feuerung erfüllen die Gruben ihre Aufgabe, wenn die Fabrikation ohne Störung vor sich geht. Bei Unterbrechungen des Gusses oder des Walzprozesses sowie an Sonntagen ist aber eine Beheizung erwünscht und wird bei den beheizten Tieföfen mit Gasfeuerung durchgeführt. Die Stripperzange dient gleichzeitig zum Einsetzen der Blöcke in die Tiefgruben, aus denen sie in gleicher Weise herausgehoben und auf den Kippstuhl vor dem Rollgang *R* gelegt werden. Auf den elektrisch angetriebenen Rollen gelangt der wagrecht liegende Block zum Blockwalzwerk, wo er auf die gewünschten Abmessungen heruntergewalzt und an die Fertigwalzwerke für Träger, Schienen, Rundeisen u. s. w. abgegeben wird.

Außer den bisher beschriebenen Anlagen sind einige Nebenbetriebe erforderlich.

Die Dolomitanlage. Zur Herstellung der basischen Auskleidung der Thomasbirne wird ein Gemisch von Dolomit und Teer hergestellt, das entweder zu Ziegeln gepreßt oder an Ort und Stelle eingestampft wird. Auch für den Boden ist diese basische Stampfmasse notwendig. Der Dolomit, ein Calcium-Magnesiumcarbonat, muß vor seiner Verwendung scharf gebrannt werden, damit er die Eigenschaft verliert, Wasser aufzunehmen. Das Brennen geschieht in einem Schachtofen mit Gebläse, der mit abwechselnden Schichten von Koks und Dolomit beschickt wird. Ein Dolomit-Brennofen der üblichen Bauart leistet bei einem Koksverbrauch von 25 kg pro 100 kg Rohdolomit 15 t in 24 Stunden. Auch der Teer muß vor seiner Verwendung sorgfältig entwässert werden. Nachdem der in Kollergängen oder Backenbrechern zerkleinerte Dolomit in den geheizten Mischschnecken mit 7–8% Teer versetzt worden

ist, gelangt ein Teil dieser knetbaren und bildsamen Masse zur Verarbeitung in die Steinpresse, wo durch einen hydraulischen Druck von 300–400 kg/qcm Formsteine für die Ausmauerung des Blechmantels hergestellt werden. Die Steine werden in rohem Zustand in den Konverter eingesetzt und an Ort und Stelle langsam angetempert. Einen Teil der Masse stampft man im Konverter selbst an Stellen ein, wo die Mauerung mit Steinen schwer durchzuführen ist; bei dieser Arbeit kommen sowohl Handstampfer als auch pneumatische Stampfer zur Verwendung.

Bei der Herstellung der Konverterböden sind 2 Verfahren in Anwendung. Entweder fertigt man Düsen aus Magnesit mit 10–12 Luftkanälen an, die scharf gebrannt und in einer Zahl von 6–8 auf die Bodenplatte aufgestellt werden. Die Zwischenräume zwischen den Düsen werden durch basische Masse ausgefüllt, die

mit eisernen Stempeln lagenweise eingestampft wird. Im Gegensatz zu diesen sog. Düsenböden werden die meist verwendeten Nadelböden mit einer Bodenstampfmaschine (Abb. 198) hergestellt.

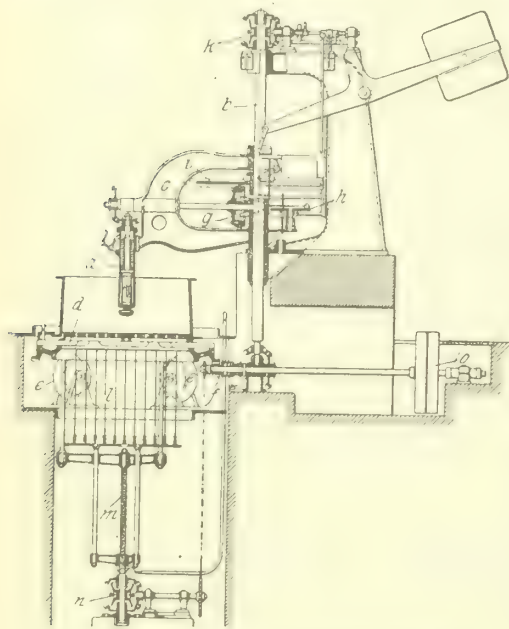


Abb. 198. Konverterbodenstampfmaschine.

In eine rotierende eiserne Form, deren siebart durchlöcherter Boden d den 200–300 Windlöchern entspricht, wird Masse eingebracht und durch einen elektrisch betriebenen Stempel a festgestampft. Der Hammer kann mit dem drehbaren Ausleger c auf alle Stellen des Bodens gerichtet werden. Damit die Fläche gleichmäßig bearbeitet wird, ist der Antrieb so eingerichtet, daß der Rand, welcher mit einer größeren Umfangsgeschwindigkeit rotiert als die Mitte, eine größere Zahl von Schlägen erhält. Zu diesem Zweck wird das Friktionsrad g , das den Schraubenfederhammer a antreibt, nach Bedarf an den Rand oder in die Mitte der Friktionsscheibe i geschoben, die auf der Hauptwelle b sitzt. In demselben Maße, wie die Bodenstärke zunimmt, werden durch die Öffnungen des Bodens nadelförmige Stäbe l hochgedrückt, die die erforderlichen Luftkanäle ausstoßen. Das Stampfen und Anheben der Nadeln wird so geregelt, daß die Nadelspitzen stets durch eine genügende Schicht Dolomitmasse gegen den Schlag des Stempels geschützt sind.

Sämtliche Böden werden vor ihrer Verwendung in Flammöfen gebrannt, in denen

mehrere Böden gleichzeitig Platz finden. In die Kanäle der Nadelböden werden vor dem Brennen Holznadeln eingesteckt, die das Abbröckeln der weichen Masse verhüten und während des Brennens verkohlen und herausfallen. Durch geeignete Transportmittel (s. z. B. Abb. 197) werden die Böden zu den Konvertern befördert und hier auf den Bodeneinsetzwagen gestellt, der mit einem hydraulischen Hebezylinder ausgerüstet ist. Zum Einsetzen eines neuen Bodens wird der Deckel des Windkastens geöffnet, der Wagen unter den Konverter gefahren und der Boden in die durch Ausstoßen des alten Bodens gebildete Öffnung hineingeschoben und durch Bügel und Keile am Windkasten befestigt.

In den reinen Stahlwerken, denen flüssiges Roheisen aus dem Hochofen bzw. Mischer nicht zur Verfügung steht, müssen die Roheisenmasseln in einem Kupolofen eingeschmolzen werden und gelangen entweder unmittelbar durch eine Rinne zum Konverter oder werden in eine Pfanne abgestochen, die – wie früher beschrieben – in die Birne entleert wird.

Die Zusätze, welche zum Fertigmachen des Metalls dienen, werden, wenn es sich um kleine Mengen im Gewicht bis etwa 15 kg für die t handelt, erwärmt und

in fester Form zugegeben. Größere Mengen würden sich nicht genügend schnell vermischen und werden deshalb vorher geschmolzen. Zum Anwärmen des Ferromangans und Ferrosiliciums dienen kleine Flammöfen mit einer Sohle aus Steinen oder Stahlguß, die gleichzeitig mehrere Chargen aufnehmen können. Spiegeleisen, dessen Zusatz meistens 60 kg pro t Stahl übersteigt, wird in kleinen Kupolöfen geschmolzen und in Pfannen abgestochen, die in das Stahlbad entleert werden.

Da die Schlacke spezifisch leichter ist, so schwimmt sie nach beendigtem Blasen auf dem Metallbad und fließt beim Kippen des Konverters in untergestellte Schlackenformen, die auf Wagen stehen. Um zu verhindern, daß auch Eisen mit der Schlacke abgezogen wird, bewegt man eine Eisenstange in dem fließenden Schlackenstrom hin und her, so daß Tröpfchen der Schlacke wegspritzen. In dem Augenblick, wo Eisen ausfließt, zeigen sich die charakteristischen sprühenden Funken, und die Birne wird sofort etwas angehoben, womit das Abgießen der Schlacke beendet ist. Als Schlackenform verwendet man gußeiserne Hohlzylinder, die lose auf die Wagen aufgesetzt werden. Man läßt die Schlacke erstarren, hebt die Form ab und wirft den Schlackenkuchen durch einseitiges Anheben des Wagens ab. Es ist zweckmäßig, die Schlacken am Rand eines Hügels abzukippen, damit der den Abhang herunterstürzende Schlackenkuchen schon durch den Fall grob zerkleinert wird. Auf diese Weise lassen sich die Kosten für das Mahlen der Schlacke zur Überführung in das Thomasmehl verringern.

c) Betrieb und Leistungen. Die normalen Betriebsarbeiten erstrecken sich auf das Einfüllen von Kalk und Roheisen, das Verblasen der Charge, das Abgießen der Schlacke, die Desoxydation, das Gießen des Fertigstahls in die Gießpfanne und aus dieser in die Kokillen. Einen wichtigen Teil der Betriebsarbeiten bildet die Instandhaltung der Konverterauskleidung. Wie bereits erwähnt, wird der Boden besonders hergestellt und fertiggebrannt in den Konverter eingesetzt. Da er infolge der großen Anzahl von Windkanälen und starken mechanischen Beanspruchung der empfindlichste Teil der ganzen Auskleidung ist, bedarf er besonders großer Sorgfalt bei der Herstellung. Die Wandungen des Konverters werden allgemein mit ungebrannten Dolomitziegeln ausgemauert. Das Brennen der Auskleidung erfolgt in der Weise, daß man Holz und Koks in den Konverter einführt und hierauf Gebläsewind daraufsetzt, um die Temperatur rasch zu steigern. Es muß darauf geachtet werden, daß die Erhitzung möglichst rasch vor sich gehe, da andernfalls der Teer schmilzt und die Steine ihren Zusammenhang verlieren.

Die Leistung eines Thomasstahlwerks richtet sich in der ersten Linie nach der Größe der einzelnen Chargen und der Zahl der Konverter. Die zurzeit in Betrieb befindlichen Konverter entsprechen Chargengewichten von 15–25 t. Die Blasedauer ergibt sich aus den angeführten Beispielen zu etwa 20 Minuten pro Charge.

d) Erzeugnisse. Die allgemeinen Erörterungen über die Eigenschaften des Flußeisens (S. 340) finden Anwendung auf Thomasstahl. Besonders hoch gekohlte Stahlqualitäten werden meist nicht im Thomaskonverter hergestellt, da es schwierig ist, eine hinreichend gleichmäßige Kohlung zu erzielen.

Die Thomasschlacke, deren Gehalt an Phosphorsäure etwa 17–22 % beträgt, wird in einer Menge erzeugt, die etwa einem Viertel des Stahlgewichts entspricht. Zur Herstellung des Thomasmehls wird die Thomasschlacke in Kugelmøhlen gemahlen. Sein Wert als Düngemittel (s. d. Bd. IV, 223) beruht auf der Tatsache, daß die darin enthaltene Phosphorsäure zum größten Teil vom Boden auf-

genommen wird. Dieser Teil wird durch die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure ermittelt, und da letztere mit dem Kieselsäuregehalt der Schlacke zunimmt, gibt man während des Abgießens der Schlacke häufig einen Zusatz von feingemahlenem Quarzsand.

e) Berechnungen. Um eine Zusammenfassung für die bei dem Thomasprozeß vorkommenden Berechnungen zu geben, sei im nachstehenden eine Stoff- und Wärmebilanz des Thomasprozesses nach WÜST und LAVAL (Mitt. a. d. eisenhüttenmännischen Inst. Aachen 3, 1) wiedergegeben.

Zur Aufstellung der vollständigen Bilanz wird in ungefähr gleichen Zeitabständen je eine Metall- und Schlackenprobe genommen und berechnet, wie sich die einzelnen Körper zwischen Metall und Schlacke verteilen. In den Tabellen 9 und 10 sind die Zahlen zusammengestellt. Hierbei sind Gewichte des Metallbades in den einzelnen Zeitintervallen, der Analyse entsprechend, mit den Zahlen 1–9, die der Schlacken mit I–IX bezeichnet worden. Die unmittelbar durch Wägungen ermittelten Gewichtsmengen der untersuchten Charge sind aus Tabelle 8 ersichtlich.

Bei der Feststellung des Gewichts der Metallbäder 1–3 kann man von der Tatsache ausgehen, daß in den ersten Minuten (0–5' 15'') kein Eisen verbrennt, sondern nur die im Roheisen enthaltenen Fremdkörper an der Oxydation teilnehmen. Ist x gleich dem Gewicht des Bades 1, der Abbrand y kg, dann ist das Gewicht des Metallbades 1: I. $x = 10480 - y$.

Ferner ist das absolute Gewicht der im Roheisen enthaltenen Fremdkörper, vermindert um dasjenige der im Metallbad 1 auftretenden Bestandteile, gleich dem Abbrand. Die Summe der Prozentgehalte an Fremdkörpern beträgt beim Roheisen 6,871% und 6,002% beim Metallbad 1. Das absolute Gewicht der Fremdkörper im Roheisen beläuft sich also auf $\frac{10480 \times 6,871}{100}$, im Metallbad 1 auf $\frac{x \times 6,002}{100}$. Der Abbrand ist also: II. $y = \frac{10480 \times 6,871 \times x \times 6,002}{100}$

Die Auflösung ergibt: y (Abbrand) = 97 kg; x (Metallbad) = 10383 kg.

Die Herleitung der Gewichte der einzelnen Bestandteile aus dem Gesamtgewicht und der Analyse des Metallbades ist nun einfach. Nach Tabelle 9 beträgt z. B. der Gehalt an Mangan in dieser Probe 0,850%. Demnach wiegt die vorhandene Manganimenge $\frac{0,850 \times 10383}{100} = 89,08$ kg. Die Gewichte der übrigen Fremdkörper wurden bei den verschiedenen Proben auf die gleiche Art bestimmt.

Die Ausführung der Berechnung des Metallbades 2 und 3 entspricht der des Bades 1.

Wie oben erwähnt, kann dieses Verfahren für die Berechnung der Gewichte des Bades in den folgenden Zeitabschnitten nicht mehr angewendet werden, da hier das Eisen mit verbrennt. Aus der Schlackenanalyse läßt sich das in den betreffenden Abschnitten oxydierte Eisen nicht genau bestimmen; denn der Kalk ist noch nicht oder nur unvollständig geschmolzen, so daß das Gemisch nicht homogen ist und daher die in Tabelle 10 angeführte Analyse in den ersten Minuten der durchschnittlichen Zusammensetzung der Schlacke nicht entspricht. Da hingegen die 3 letzten Schlackenproben VII, VIII, IX ganz geschmolzen sind und daher vollkommen gleichartige Beschaffenheit besitzen, so ist es berechtigt, die Analysen dieser Proben als Grundlagen zu weiteren Folgerungen zu benutzen.

Zunächst sollen die Gewichte der Metallbäder 9, 8, 7 abgeleitet werden. Bei der Berechnung des Metallbades 9 geht man von dem Gewicht und der prozentualen Zusammensetzung des Stahls (Tabelle 8 und 9), der beigegebenen Desoxydations- und Kohlunugszuschläge (Tabelle 11) und den Schlackenanalysen (Tabelle 10) aus. Zunächst wird berechnet, wieviel kg von dem zur Desoxydation und Rückkohlung verwendeten Ferrosilicium, Ferromangan und Spiegeleisen in das Metallbad übergehen. Ist x das Gewicht des Bades 9, so betragen die Gewichte der in dieser Probe enthaltenen Fremdkörper für $C = \frac{0,016 \cdot x}{100}$ kg, $Si = \frac{0,013 \cdot x}{100}$ kg, $Mn = \frac{0,230 \cdot x}{100}$ kg, $P = \frac{0,066 \cdot x}{100}$ kg

und $S = \frac{0,077 \cdot x}{100}$ kg. Die Summe der Fremdkörper in 9 beläuft sich also auf

$$\frac{x}{100} (0,016 + 0,013 + 0,230 + 0,066 + 0,077) = \frac{x}{100} \cdot 0,402.$$

Nun ist der Gesamtgehalt der Bestandteile im Fertigstahl

$$\frac{9730}{100} (0,260 + 0,033 + 0,88 + 0,097 + 0,059) = \frac{9730}{100} \cdot 1,329 \text{ kg;}$$

demnach gehen von den Zuschlägen in das Eisenbad $\frac{9730}{100} \cdot 1,329 = \frac{x}{100} \cdot 0,402$ kg.

Weiter ist anzunehmen, daß die gesamte Eisenmenge der Zuschläge vom Metallbad aufgenommen wird. Aus Tabelle 8 und 11 ergibt sich, daß das Eisen des Ferromangans $\frac{70 \cdot 16,48}{100} = 11,53 \text{ kg}$, des Spiegeleisens $\frac{700 \cdot 85,38}{100} = 597,66 \text{ kg}$

und des Ferrosiliciums $\frac{20 \cdot 51,26}{100} = 10,25 \text{ kg}$ beträgt; das

Gesamtgewicht ist somit $619,44 \text{ kg}$. Nun ist das Gewicht des Fertigstahls gleich der Summe des Gewichts des Metallbades 9, der in dasselbe übergehenden Fremdkörper und des Eisens der Zuschläge oder $x + \frac{9730}{100} \cdot 1,329 + \frac{x}{100} \cdot 0,402 + 619,44 = 9730 \text{ kg}$. Das Gewicht des Metallbades 9 beträgt demnach 9018 kg .

Tabelle 8. Gewichtsmengen der Einsätze und Erzeugnisse.

Material	Gewicht kg
Roheisen	10480
Einsatzkalk	1430
Ferromangan	70
Ferrosilicium	20
Spiegeleisen	700
Stahl	9730
Kübel Schlacke	2630

Tabelle 9. Analysen der Metallproben zur Bilanz des Thomasprozesses.

Blasezeit in Minuten	Nr.	C	Si	Mn	P	S
	Roheisen	3,354	0,481	0,850	2,009	0,177
0 — 1' 30"	1	3,081	0,036	0,800	1,998	0,098
1' 30" — 3' 15"	2	2,624	0,006	0,420	1,910	0,120
3' 15" — 5' 15"	3	1,934	0,007	0,410	1,866	0,128
5' 15" — 6' 45"	4	1,321	0,009	0,450	1,786	0,128
6' 45" — 8' 15"	5	0,733	0,010	0,550	1,735	0,128
8' 15" — 10' 00"	6	0,094	0,005	0,520	1,436	0,112
10' 00" — 11' 45"	7	0,034	0,009	0,550	0,526	0,067
11' 45" — 13' 15"	8	0,015	0,009	0,340	0,117	0,084
13' 15" — 15' 00"	9	0,016	0,013	0,230	0,066	0,077
	Fertigstahl	0,260	0,033	0,880	0,097	0,059

Tabelle 10. Analysen der Schlackenproben zur Bilanz des Thomasprozesses.

Blasezeit in Minuten	Nr.	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	CaS	FeO	Rest CO ₂ +H ₂ O
0 — 1' 30"	I	0,84	0,20	—	0,052	2,88	79,844	0,625	0,84	14,72
1' 30" — 3' 15"	II	8,27	0,22	—	2,982	13,14	58,852	0,756	4,44	9,34
3' 15" — 5' 15"	III	5,04	0,20	—	2,482	7,74	67,201	0,513	2,04	14,79
5' 15" — 6' 45"	IV	4,02	0,20	—	2,287	7,22	68,271	0,603	1,90	15,50
6' 45" — 8' 15"	V	2,81	0,23	—	2,960	4,98	69,934	0,702	2,32	16,07
8' 15" — 10'	VI	5,39	0,26	0,64	5,400	12,25	62,946	0,718	4,65	7,76
10' — 11' 45"	VII	3,13	0,70	1,74	21,110	8,17	58,280	1,690	4,16	—
11' 45" — 13' 15"	VIII	4,60	0,82	2,79	21,660	6,53	48,920	1,190	13,30	—
13' 15" — 15'	IX	4,19	0,92	2,89	17,880	5,17	43,310	0,930	24,80	—

Tabelle 11. Analyse der Zuschläge und der Konvertermasse.

	SiO ₂	Fe	Mn	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	H ₂ O + CO ₂
Kalk	0,40	0,09	Spur	0,19	85,10	Spur	0,007	0,135	14,078
Dolomit	3,44	2,29	0,15	1,09	42,95	16,45	0,221	0,149	33,26

	C	Si	Mn	P	S
Ferromangan	6,33	0,21	76,70	0,265	0,017
Ferrosilicium	—	48,33	0,38	0,037	Spur
Spiegeleisen	4,58	0,47	9,52	0,049	0,008

Das Metallbad 8 wird auf folgende Art berechnet: Das Gewicht des Eisens der Probe 9 ist ohne weiteres bekannt. Die Differenz der Eisengewichte der Schlacke IX und VIII stellt nun das Gewicht des Eisens dar, das aus dem Bad 8 verbrannt ist. Dieser Eisengehalt, vermehrt um den des Bades 9, ergibt also den von 8. Ist nun der Eisengehalt des Bades 8 bestimmt, so läßt sich aus dieser Zahl und der Analyse der Probe 8 die Menge der Fremdkörper, folglich auch das Gesamtgewicht des Bades 8 ableiten. Es müssen demnach zunächst die Gewichte der Schlackenbäder IX und VIII festgestellt werden, bevor die Berechnung des Metallbades ausgeführt werden kann.

Als Grundlage zur Bestimmung des Schlackenbades IX dient dessen Analyse und das Gewicht der Endschlacke (einschließlich Pfannenschlacke), welches 2630 kg betrug. Um hieraus das Gewicht der Schlacke IX herzuleiten, müssen alle diejenigen Bestandteile abgezogen werden, die durch die Desoxydation verschlackt worden sind (also MnO , SiO_2 , S); Eisen kommt hier nicht in Betracht, da es durch Silicium und Mangan vor der Verbrennung geschützt ist. Die gesamte zur Desoxydation verwendete Manganmenge betrug aus dem Ferromangan $\frac{76,70 \cdot 70}{100} = 53,69 \text{ kg}$, aus dem Spiegeleisen

$\frac{9,52 \cdot 700}{100} = 66,64 \text{ kg}$ und aus dem Ferrosilicium $\frac{0,38 \cdot 20}{100} = 0,08 \text{ kg}$, zusammen also 120,41 kg. Den

Mangangehalt, der in den Stahl geht, erhält man aus der Differenz der Manganmenge, die der Stahl hat (88,62 kg), und der des Bades 9 (20,74 kg); er beläuft sich auf 64,88 kg. Daher sind von der Schlacke 55,53 kg Mangan aufgenommen worden, das als Manganoxydul vorhanden ist und dessen

Gewicht $\frac{55,53 \cdot 71}{55} = 71,68 \text{ kg}$ beträgt. Auf dieselbe Art läßt sich die Siliciummenge der Zuschläge

auf 13,09 kg feststellen. Hiervon gehen in den Stahl 2,04 kg über, in die Schlacke also 11,05 kg Si, entsprechend 23,5 kg SiO_2 . Der von der Schlacke aufgenommene Schwefel betrug 1,25 kg. Aus der Analyse (Tabelle 10) geht hervor, daß durch die Desoxydation ein Teil des Phosphors aus der Schlacke reduziert worden ist. Die diesem Phosphor entsprechende Menge Phosphorsäure muß dem Gesamtgewicht der Schlacke IX zugerechnet werden. Im Metallbad 9 sind 5,95 kg P und im Fertigstahl 9,43 kg P enthalten; vom letzteren wurden also 3,48 kg P aufgenommen. Durch das Spiegeleisen wurden 0,18 kg P und durch das Ferromangan 0,34 kg P eingeführt, zusammen somit 0,52 kg P. Es wurden also aus der Schlacke $3,48 - 0,52 = 2,96 \text{ kg P}$ reduziert, die 6,78 kg P_2O_5 entsprechen. Das Gewicht der Schlacke IX beträgt demnach $2630 - 71,68 - 23,50 - 1,25 + 6,78 = 2540 \text{ kg}$.

Die Bestimmung des Gewichts der Schlacke VII stützt sich auf die Tatsache, daß die Gewichte der Schlacken umgekehrt proportional ihrem prozentualen Kalkgewicht sind, wenn das absolute Gewicht des Kalkes sich nicht ändert. Nun bleibt aber die Menge des in der Schlacke enthaltenen Kalkes nicht konstant, da sich während des Prozesses Konvertermasse löst. Dieser von der Ausfütterung herrührende Kalk läßt sich aus dem MgO -Gehalt der Schlacke, dem im Dolomit ein bestimmter Teil Calciumoxyd entspricht, berechnen. Der Gehalt an Kalk in Schlacke IX beträgt 43,31 %,

an Magnesia 2,89 %. Auf 2,89 % Magnesia kommen nun im Dolomit $\frac{42,95 \cdot 2,89\%}{16,45} = 7,55\% \text{ Kalk}$.

Bei Schlacke VIII rührt von der Auskleidung folgender Kalkgehalt her: $\frac{42,95 \cdot 2,79}{16,45} = 7,28\%$. Diese

beiden Werte sind von dem Kalkgehalt der Schlacke IX bzw. VIII in Abrechnung zu bringen, um die relative Kalkmenge zu erhalten, die der im Anfang zugesetzten entspricht (bei IX also 35,76 % und 41,64 % bei VIII). Jetzt ist man berechtigt zu sagen, das Gewicht der Schlacke VIII verhält sich zu 2540 wie 35,76 zu 41,64, und hiernach wiegt die Schlacke VIII 2181 kg.

Auf dieselbe Art wurde das Gewicht der Schlacke VII berechnet.

Mit Hilfe der erhaltenen Schlackengewichte läßt sich jetzt das Gewicht des Metallbades 8 herleiten. Aus Tabelle 10 ergibt sich die Eisenmenge, die aus der Probe 8 in Schlacke IX übergegangen ist. Denn der FeO -Gehalt dieser Schlackenprobe beträgt 630 kg, der von Schlacke VIII 290 kg; der Unterschied, also 340 kg FeO , rührt demnach von der Verbrennung von 264 kg Eisen des Metallbades 8 her. Zählt man diese Eisenmenge dem Metallbad 9 zu, so ergibt sich für Metallbad 8 als Gewicht des Eisens $8981 + 264 = 9245 \text{ kg}$.

Aus der Analyse dieser Probe und dem bekannten Eisengehalt läßt sich nun das Gewicht der einzelnen Bestandteile sowie das des Gesamtbades herleiten. Wiegen die Fremdkörper $x \text{ kg}$, dann verhält sich, wenn im Bad 0,565 % Fremdkörper und 99,435 % Eisen enthalten sind: $x : 0,565 = 9245 : 99,435$. Hieraus ergibt sich das Gewicht sämtlicher Bestandteile zu 53 kg, das des Bades ist also $9245 + 53 = 9298 \text{ kg}$.

Auf dieselbe Art wurde Metallbad 7 berechnet. Der Eisengehalt, der aus dem Metallbad 7 in Schlacke VIII überging, beträgt 174 kg; das Gewicht des Eisens im Bad 7 beläuft sich also auf $9245 + 174 = 9419 \text{ kg}$. Die der obigen Gleichung entsprechende lautet nun, wenn der Gehalt der einzelnen Bestandteile 1,186 % und das absolute Gewicht $x \text{ kg}$ beträgt: $x : 1,186 = 9419 : 98,81$ und hiernach ist das Gewicht der Fremdkörper 113 kg, das des Bades also 9532 kg.

Die Proben 4, 5 und 6 wurden, da zu einer genauen Berechnung die Grundlagen fehlten, durch graphische Interpolation bestimmt. Die Gewichte jedes Metallbades, des Eisens und der einzelnen Bestandteile sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12. Gewichte der einzelnen Bestandteile des Metallbades in kg.

Probe Nr.	C	Si	P	Mn	S	Fe	Metallbad
Roheisen	351,50	50,40	210,54	39,08	18,50	9 760	10 480
1	319,90	3,73	207,45	83,06	10,10	9 759	10 383
2	269,80	0,61	196,38	43,18	12,30	9 759	10 282
3	197,30	0,71	190,38	41,83	13,05	9 759	10 203
4	132,56	0,903	179,20	45,16	12,84	9 664	10 035
5	72,32	0,99	171,20	54,27	12,63	9 556	9 867
6	9,12	0,49	139,25	50,43	10,86	9 489	9 699
7	3,24	0,86	50,24	52,54	6,40	9 419	9 532
8	1,39	0,84	10,88	31,61	7,81	9 245	9 298
9	1,44	1,17	5,95	20,74	6,90	8 981	9 018
Fertigstahl	25,30	3,21	9,43	85,62	5,70	9 610	9 730

Tabelle 13. Schlackengewichte in kg.

Kalk	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1430	1467	1504	1541	1578	1615	1652	1691	2181	2540

Tabelle 14. Gewichte der einzelnen Bestandteile der Schlacke während der letzten 3 Phasen in kg.

Nr.	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	CaO	CaS	FeO	Gesamtgewicht
VII	138,20	52,90	11,80	29,40	373,90	985,50	28,50	70,30	1691
VIII	142,50	100,40	17,90	60,90	473,80	1068,00	25,20	290,00	2181
IX	131,40	106,50	23,30	73,40	454,50	1101,00	23,60	630,00	2540

Der Unterschied der Bestandteile des Roheisens und des Bades 1 (Tabelle) stellt die Menge der einzelnen Stoffe dar, die während des ersten Zeitintervalls aus dem Metallbad verbrannt sind. Hieraus läßt sich der verbrauchte Sauerstoff berechnen. Es gingen während der ersten Phase aus der Probe: 31,60 kg C, 46,67 kg Si, 6,02 kg Mn, 3,09 kg P, 8,40 kg S und 1 kg Fe. Um einen Überblick über die Stoffe zu haben, die während der bestimmten Zeitabschnitte oxydiert wurden, sind diese in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15.

Es wurden in den einzelnen Minuten aus dem Metallbad von den Bestandteilen oxydiert in kg:

Phase	C zu CO und CO ₂	Si zu SiO ₂	Mn zu MnO	P zu P ₂ O ₅	S zu SO ₂	Fe zu FeO
1	31,60	46,67	6,02	3,09	8,40	1
2	50,10	3,12	39,88	11,07	— 2,20	—
3	72,50	— 0,10	1,35	6,00	0,25	—
4	64,74	— 0,193	— 3,33	11,18	0,21	95
5	60,24	— 0,087	— 9,11	8,00	0,21	103
6	63,20	— 0,50	3,84	31,95	1,77	67
7	5,88	0,37	— 2,11	89,01	4,46	70
8	1,85	0,02	20,93	39,36	1,41	121
9	—	— 0,33	10,87	4,93	0,91	280

Ein Teil Kohlenstoff verbrennt zu Kohlenoxyd, ein anderer zu Kohlendioxyd. Man kann aus der Analyse der Gase berechnen, wieviel Teile in die beiden Oxydationsstufen übergeführt werden. Auf Grund der Gasanalyse sind im Konvertergas während des ersten Zeitintervalls 8,71 % CO und 10,53 % CO₂ enthalten. Nun kommen auf 8,71 CO $\frac{12 \cdot 8,71}{28} = 3,74$ C und auf 10,53 CO₂ $\frac{12 \cdot 10,53}{44} = 2,87$ C.

Es würden also von 6,6 kg Kohlenstoff 3,74 kg zu Kohlenoxyd und 2,87 kg zu Kohlenäure verbrennen; also werden von 31,60 kg Kohlenstoff 17,90 kg in CO und 13,70 kg in CO₂ übergeführt. Die Berechnung, wieviel von dem vorhandenen Kohlenstoff in den folgenden einzelnen Phasen zu Kohlenoxyd und wieviel zu Kohlendioxyd oxydiert wird, verläuft entsprechend. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Wärme, die im eingeführten Roheisen aufgespeichert war und durch die Oxydation der Bestandteile erzielt wurde) auf 6820040 W. E.

Diesen Wärmeeinnahmen stehen die Wärmemengen gegenüber, welche die Gase, die Schlacke und der Stahl mitnehmen, die zur Zersetzung des Wassers und zur Erhitzung der Schlacke nötig sind und die durch Strahlung verloren gehen. Die Wärme, die durch die Austreibung der Kohlensäurereste aus dem Kalk und durch Zersetzung des Teers verlustig geht, ist nicht in Betracht gezogen worden. Die von den Gasen fortgeführte Wärme läßt sich aus den Gewichten der Bestandteile derselben, deren spezifischer Wärme und der Temperaturerhöhung, die die Gase erfahren, berechnen.

In Tabelle 18 sind die den einzelnen Phasen entsprechenden Luftmengen zusammengestellt.

Tabelle 18.

Gewichtsmengen der Gebläseluft			Gewichtsmengen des Gases
Phase	Sauerstoffmengen der trock. Luft	Luftmengen	
0 — 1'30''	127	532	502
1'30'' — 3'15''	111	465	472
3'15'' — 5'15''	121	501	552
5'15'' — 6'45''	135	565	659
6'45'' — 8'15''	127	530	629
8'15'' — 10'	154	637	752
10' — 11'45''	147	607	688
11'45'' — 13'15''	93	383	335
13'15'' — 15'	90	376	299
Während 15'	1105	4506	4888

Es sind also insgesamt 4596 kg Wind erforderlich, um die 10480 kg Roheisen zu frischen. Auf 1 t Roheisen wurden demnach 440 kg oder 341 cbm Wind gebraucht.

Tabelle 19 gibt eine Übersicht über die Gewichte der einzelnen Bestandteile der Konvertergase. Man erhielt die Daten aus dem Gesamtgewicht und deren Analyse.

Tabelle 19.

Gewichte der einzelnen Bestandteile der Konvertergase				
Phase	N ₂	H ₂	CO	CO ₂
0 — 1'30''	405	0,77	44	53
1'30'' — 3'15''	355	0,56	75	41
3'15'' — 5'15''	383	0,79	138	30
5'15'' — 6'45''	431	0,71	193	33
6'45'' — 8'15''	404	0,71	194	32
8'15'' — 10'	488	0,93	237	26
10' — 11'45''	464	0,97	205	19
11'45'' — 13'15''	287	0,57	40	7
13'15'' — 15'	286	0,54	8	3
Während 15'	3503	6,56	1134	244

Gesamtgewicht des N₂ 3503

" " H₂ 7

" " CO 1134

" " CO₂ 244

Gesamtgewicht der Gase . . . 4883

Tabelle 20 Wärmeverteilung (in W. E. ausgedrückt).

Blasezeit in Minuten	Einnahmen						Ausgaben						Überschüsse der Wärmeein- nahmen über die Wärmeausgaben		
	Si zu SiO ₂	C zu CO	C zu CO ₂	Mn zu MnO	P zu P ₂ O ₅	Fe zu FeO	Summe	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	Zersetzung des H ₂ O		Summe	
0	365 426	44 163	110 856	10 414	18 231	1 350	550 440	96 000	10 400	11 430	2 600	22 500	142 930	407 510	
1' 30'' – 3' 15''	24 429	91 930	104 071	68 992	65 313	–	354 735	93 300	17 900	9 910	2 085	16 150	141 145	213 590	
3' 15'' – 5' 15''	– 783	157 096	71 912	2 335	35 400	–	265 960	109 400	39 500	7 880	3 200	22 800	182 780	83 180	
5' 15'' – 6' 45''	– 1 511	145 483	47 187	5 761	65 962	128 250	379 610	124 000	55 700	8 720	2 930	20 750	212 100	167 510	
6' 45'' – 8' 15''	– 681	134 689	64 137	15 760	47 200	145 800	357 385	119 300	57 200	8 670	2 955	20 480	208 605	148 780	
8' 15'' – 10'	3 915	145 903	33 370	6 643	188 505	90 450	468 786	147 800	71 600	7 200	3 980	26 900	257 480	211 300	
10' – 11' 45''	– 2 897	13 709	2 666	3 650	525 159	94 500	620 487	145 800	64 000	5 480	4 330	28 050	247 600	381 827	
11' 45'' – 13' 15''	175	4 125	1 454	36 109	232 224	234 900	508 969	93 000	12 920	2 085	2 630	16 570	127 205	381 764	
13' 15'' – 15'	– 2 584	–	–	18 805	29 087	356 400	401 708	98 900	2 770	952	2 680	15 800	121 102	280 600	
Wärmeaufnahme durch Oxydationsvorgänge							3917 080	Wärmeausgabe durch die Gase und Wasserzersetzung						1 641 007	2 276 073

Die Berechnungen lassen erkennen, daß in den ersten und in den letzten Minuten beträchtliche Wärmemengen verfügbar sind, welche hauptsächlich dazu Verwendung finden, die Temperatur des Metallbades zu erhöhen.

In Tabelle 21 ist eine Übersicht über die Wärmeverteilung gegeben.

Tabelle 21. Wärmehaushalt des Thomasprozesses.

Einnahmen	absolut	%	Ausgaben	absolut	%
Durch das Roheisen mitgeführte W. E. . . .	2 902 960	43	Von den Gasen fortgeführte und zur Zersetzung des Wassers verbrauchte W. E.	1 641 007	24
Durch die Oxydation der Bestandteile des Metallbades gewonnene W. E.	3 917 080	57	Zur Erhitzung des Kalks und durch die Schlacke mitgenommene W. E.	1 361 410	20
			Durch den Stahl mitgenommene W. E.	3 269 280	48
			Durch Strahlung verlorene W. E.	548 343	8
Gesamteinnahmen W. E.	6 820 040	100	Gesamtausgaben W. E. . . .	6 820 040	100

2. Der saure Bessemerprozeß.

Metallurgisches. Bei dem sauren Windfrischen ist der Konverter mit einer kiesel-säurereichen Auskleidung versehen. Da ihre Haltbarkeit viel größer ist, lohnt es sich nicht, wie beim basischen Windfrischen, die Herstellung der feuerfesten Steine an Ort und Stelle zu bewirken.

Beispiel. In Tabelle 22 und Abb. 199 ist der Verlauf einer Bessemercharge nach NOBLE wiedergegeben. Das Silicium (Kurve Si) beginnt sofort mit erheblicher Geschwindigkeit zu verbrennen, was eine starke Temperaturerhöhung des Bades

zur Folge hat. In gleichem Maße verbrennt das Mangan; die Oxyde des Siliciums und Mangans vereinigen sich zu einer leicht flüssigen Schlacke. Infolge der nach einigen Minuten eingetretenen hohen Temperatur hat auch die Verbrennungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs derart zugenommen, daß sie diejenige der übrigen Bestandteile übersteigt. Die Kurve des Kohlenstoffs (Kurve C), der anfänglich vom Silicium vor Verbrennung geschützt wurde, fällt steil ab, während die Silicium- und Mangankurven flacher verlaufen. Erst ganz zuletzt, wenn der Kohlenstoffgehalt unter den Mangangehalt sinkt, wird die Verbrennung des letzteren noch etwas lebhafter. Die Kurve für Phosphor und Schwefel stellen horizontale Gerade dar, da diese beiden Körper keine Veränderung erfahren.

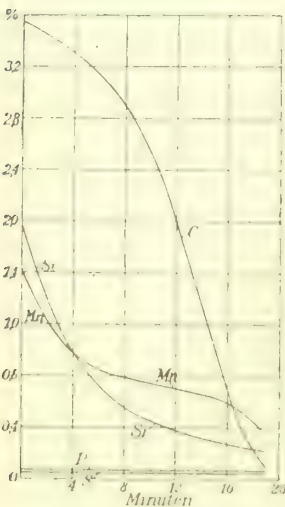


Abb. 199. Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Bessemercharge.

Aus dem besprochenen Beispiel geht hervor, daß das Ende des Prozesses mit der Kohlenstoffverbrennung erreicht ist. Da dies an der plötzlichen Verkürzung der Flamme deutlich zu erkennen ist, kann man mit weit größerer Sicherheit als beim Thomasprozeß den Augen-

blick bestimmen, wo der Konverter umgelegt und der Wind abgestellt werden muß.

Betrieb und Leistungen. Die Durchführung des Bessemerprozesses bedingt die Anwendung phosphorarmen Roheisens. Da im Vergleich zum Thomasprozeß die Betriebsarbeiten, wie Instandhaltung der Auskleidung, einfacher sind, findet man das Verfahren häufig dort angewendet, wo Stahlformguß in kleineren Mengen her-

gestellt wird. Der Bessemerbetrieb läßt sich auf kleine Einsätze einstellen, und man kann mit dem Chargengewicht bis auf 1 t und weniger heruntergehen (Kleinbessemerie). Das Roheisen wird in diesen Fällen in Kupolöfen umgeschmolzen, da infolge der geringen Erzeugung die Verkettung mit einem Hochofenwerk nicht zweckmäßig wäre. Die Kupolöfen werden in unmittelbarer Nähe der Konverter aufgestellt und geben, meist durch Vermittlung einer Roheisenpfanne, aber ohne Zwischenschaltung eines Mischers, das geschmolzene Roheisen an die Konverter ab.

Erzeugnisse. Der Bessemerstahl unterscheidet sich von dem Thomasstahl dadurch, daß in dem fertig geblasenen, noch nicht desoxydierten Metall ein umso höherer Siliciumgehalt enthalten ist, je heißer die Charge geführt worden ist. Da das Silicium der Bildung von Gasblasen entgegenwirkt, ist es leichter, mit Bessemerstahl dichte Güsse zu erzielen,

als mit Thomasstahl, weshalb ersterer bei der Herstellung von Stahlformguß letzterem vorgezogen wird. Die Bessemereschlacke kann bei hinreichendem Mangan- und Eisengehalt in Hochofen verwertet werden.

Wegen der Berechnungen sei auf den Thomasprozeß verwiesen.

Tabelle 22.
Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Bessemercharge.

Blasezeit in Minuten	C	Si	Mn	P	S
Roheisen	3,55	1,95	1,60	0,07	0,05
2	3,44	1,40	1,21	—	—
4	3,30	0,97	0,97	—	—
6	3,13	0,72	0,85	—	—
8	2,86	0,55	0,79	—	—
10	2,52	0,46	0,74	—	—
12	2,02	0,38	0,70	—	—
14	1,35	0,33	0,66	—	—
16	0,70	0,27	0,60	—	—
18	0,23	0,24	0,44	—	—
19	0,09	0,22	0,35	0,07	0,05

4. Die Herdfrisch- und Herdschmelzverfahren (Siemens-Martin-Verfahren).

Geschichtliches. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts besaß man keine metallurgischen Öfen, die gestatteten, die zum Schmelzen größerer Mengen schmiedbaren Eisens erforderliche Temperatur zu erzeugen. Zwar verstand man schon seit langer Zeit, durch Schmelzen in Tiegeln Stahl von ausgezeichneter Beschaffenheit herzustellen; jedoch war dieses Verfahren zu kostspielig, um ein für Bauzwecke, Eisenbahnschienen u. dgl. wirtschaftlich verwendbares Konstruktionsmaterial zu liefern. Durch die Erfindung des Bessemerprozesses wurde die Aufgabe, Erzeugung eines billigen Eisens von guter Qualität, in bewundernswürdiger Weise gelöst. Die Bessemerhütten vermochten ihre Produktion rasch zu steigern. Die Folge hiervon war, daß sich mächtige Lager von schmiedeeisernen Abfällen, sog. Schrot, aus den Walzwerken bildeten, für die eine wirtschaftliche Verwendung nicht vorlag. Bei dem Bessemerprozeß lassen sich nur geringe Zusätze an Schmiedeeisen verwerten, da beim Zusatz größerer Mengen der Verlauf des Prozesses durch die Temperaturniedrigung gestört wird. Die Erfindung von FRIEDRICH SIEMENS, die Temperatur eines Herdofens dadurch zu steigern, daß die Abhitze zur Vorwärmung der Gebläseluft verwertet, regeneriert wird, löste die Frage vom wärmetechnischen Standpunkt, während deren Anwendung auf das Schmelzen von Schmiedeeisen den Gebrüdern MARTIN im Jahre 1856 in Sireuil gelang.

Die metallurgischen Aufgaben, die im Herdofen gelöst werden können, sind weit mannigfaltiger als bei den Windfrischverfahren, da man infolge der Gasheizung unabhängig von Wärmeentwicklungen im Innern des Metallbades ist. Die Aufgabe des SIEMENS-MARTIN-Ofens bestand ursprünglich lediglich darin, die Schrotmengen aufzuarbeiten, d. h. umzuschmelzen, die zu niedrigem Preis von den Walzwerken und Konstruktionswerkstätten geliefert werden konnten. Da während des Schmelzens ein Teil des Eisens durch die oxydierende Wirkung der Flamme verbrannt und in die Schlacke übergeführt wird, wurde zur Milderung dieses Verlustes eine gewisse Menge Roheisen zugegeben, dessen Gehalt an Fremdkörpern das Eisen vor Verbrennung schützt. Auf diese Weise entstand der Schrotroheisenprozeß. Das Verhältnis zwischen Schrot und Roheisen war zunächst ziemlich erheblich, da dem Roheisen nur die erwähnte Rolle zufiel. In dem Maße jedoch, wie der Schrotpreis infolge der gesteigerten Nachfrage stieg, verschob sich der Einsatz zugunsten des billigeren Roheisens, und es kam bald der Augenblick, wo die oxydierende Wirkung der

prinzips ist die Erreichung der höchsten Temperaturen möglich, die für die Flußeisenerzeugung überhaupt in Frage kommen. Eine Grenze ist nur durch die Haltbarkeit der Ofenbaustoffe gegeben, die bei unaufmerksamer Ofenführung auch bis zum „Schwitzen“ (d. h. beginnender Schmelzung) gebracht werden können.

Zur Beheizung des Ofens wird in der Hauptsache Generatorgas benutzt, welches in Generatoren oder Gaserzeugern gewonnen wird. Es ist auch ein Verdienst von SIEMENS, den für die Ausführung seines Regenerativprinzips notwendigen gasförmigen Brennstoff in geeigneter Zusammensetzung erzeugt zu haben. Die Herstellung des Generatorgases, die unter Kraftgas ausführlich beschrieben ist, erfolgt bekanntlich derart, daß die Kohle unvollständig verbrannt wird, indem man Luft durch eine Kohleschicht von genügender Höhe hindurchströmen läßt. Durch gleichzeitige Zuführung von Wasserdampf mit der Verbrennungsluft wird eine Auflockerung der Schlacke bewirkt unter gleichzeitiger Bildung von CO und H .

Die Durchschnittsanalyse des Generatorgases aus Steinkohlen, wie es heute im Stahlwerksbetrieb üblich ist, weist folgende Werte auf:

3–5% CO_2 , 25–28% CO , 10–12% H_2 ,
1,5% CH_4 , 45–50% N_2 (Rest), 20–40 g H_2O cbm.
Der Heizwert pro cbm kann zu 1200 bis 1400 W. E. angenommen werden.

Bei der konstruktiven Durchbildung der Gaserzeuger hat man sich von dem Bestreben leiten lassen, die Ausbeute pro qm Schachtfläche zu erhöhen, die Gaszusammensetzung zu verbessern und die Stocharbeit möglichst auszuschalten. SIEMENS verwendete einen einfachen gemauerten Schachtofen mit Planrost, der die Luft durch den natürlichen Auftrieb selbst ansaugte. Heute findet man derartige SIEMENS-Generatoren nur noch in Glas- und Zinkhütten. In der Eisenindustrie ist diese Bauart überholt durch eine große Zahl von Neukonstruktionen, von denen der Drehrostgaserzeuger zurzeit am meisten in Anwendung ist (Abb. 201). Der Wind wird durch einen Ventilator in die Beschickung eingeblasen, die in einer drehbaren Schüssel *a* mit rostartigem Aufbau ruht. Durch langsame Drehung wird die Asche mit Hilfe des exzentrisch ausgebildeten Rostes *b* (Drehrost) ausgetragen und über den Rand der Aschenschüssel *a* abgeworfen. Zur Begichtung des Gaserzeugers mit Kohle dienen ein Fülltrichter mit gasdichtem Doppelverschluß oder mechanische Aufgäbevorrichtungen (*K*). Das Gas gelangt bei *g* durch eine seitliche Rohrleitung mit Absperrventil in einen Gassammelkanal, der das Gas mehrerer Generatoren aufnimmt und durch Kanäle an die Martinöfen weitergibt.

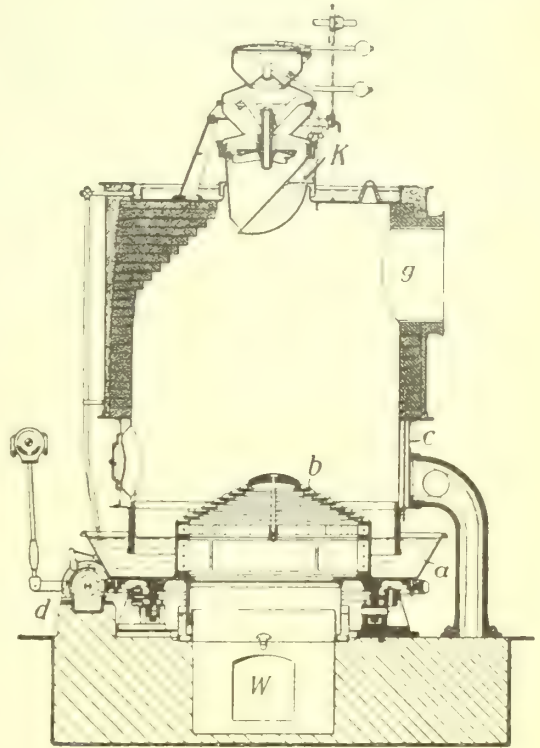


Abb. 201. Drehrostgaserzeuger mit rotierender Kohlenaufgäbevorrichtung von EHRHARDT & SEHMER, Saarbrücken.

a Drehbare Schüssel; *b* Rost; *c* wassergekühlter Blechmantel; *d* Antriebsvorrichtung der Aschenschüssel; *g* Gasabzug; *K* mechanische Kohlenaufgäbevorrichtung; *W* Windkasten.

Zu dem SIEMENS-MARTIN-Ofen selbst gehören:

1. Herdraum, 2. Brenner, 3. Wärmespeicher, 4. Wechsel- oder Umsteuerventile mit den zugehörigen Verbindungskanälen, 5. Esse.

Der Herdraum (Abb. 202) besteht aus einer feuerfesten, muldenförmigen Sohle *a* zur Aufnahme von Metall und Schlacke und ist durch ein Gewölbe aus Dinassteinen abgedeckt. Als Baustoff für den Herd wählt man bei basischen Öfen Dolomit- und Magnesitsteine oder Stampfmasse, bei sauren Öfen kieselensäurehaltige Stoffe wie Quarzit, Rheinkies u. dgl. Beim Bau des basischen Herdes werden entweder Formsteine benutzt, oder es wird Stampfmasse in mehreren Lagen eingestampft und durch Sintern zu einer einheitlichen Masse vereinigt. Saure Herde werden in ähnlicher Weise hergestellt, indem auf eine Flachsicht von Dinassteinen eine dünne Decke Quarzkörner aufgelegt und eingebrannt wird. Dann folgt eine zweite Lage, die durch Erwärmen wieder mit der Unterlage zusammenkittet, und so fort, bis die gewünschte Herdstärke erreicht ist. Vorder- und Rückwand des Ofens werden entweder aus Dolomit oder dem widerstandsfähigeren Magnesit hergestellt. In jedem Fall sollte eine Trennungsschicht aus schwer schmelzbarem Magnesit zwischen die sauren Steine der Gewölbe und die basischen Wände eingelegt werden, weil sonst die Gefahr besteht, daß die beiden Materialien eine schmelzbare Verbindung eingehen. Der Herd *a* in einer Stärke von 40–50 cm hat ein allgemeines Gefälle zu der Abstichöffnung *g* (Abb. 203), die sich in der Mitte der Vorderwand befindet und mit einem Stopfen aus basischer Masse zugestellt ist. In der Rückwand des Ofens befinden sich 3–4 Einsatzöffnungen für Roheisen und Schrot, die durch ausgemauerte Türen verschlossen sind. Wenn flüssiges Roheisen zur Verarbeitung kommt, wird je nach dem Lageplan auf der Vorder- oder Rückseite des Ofens eine Eingußrinne vorgesehen, in welche die Roheisenpfanne entleert wird. Zur Herstellung des Gewölbes werden ausschließlich Dinassteine benutzt, die in möglichst geringer Steinstärke vermauert werden. Trotzdem die Gewölbestärke nur 1 Stein (20–25 cm) beträgt, wird das Mauerwerk bald durch Hitze, Kalkstaub und Eisenspritzer bis auf eine Dicke von 15 cm abgefressen, und erst bei dieser Stärke ist die Abkühlung durch Strahlung genügend groß, um ein weiteres Abschmelzen zu verhindern.

Die Brenner *c*, *d* (Abb. 202 und 203) sind der Zerstörung durch die Hitze am meisten ausgesetzt, weil sich die Flamme beim Abzug staut, ehe sie in die Brennerkanäle abziehen kann. Es ist deshalb für besonders sorgfältige Mauerung dieser Ofenteile zu sorgen. Durch Beschränkung der Mauerwerksmassen auf ein Mindestmaß, Freilegung und Luftzutritt zu den gefährdeten Teilen, ja sogar Wasserkühlung, wird angestrebt, die Lebensdauer des MARTIN-Ofens und besonders des Brenners zu verlängern.

Für die Wirkung der Heizgase auf den Einsatz ist es wesentlich, in welcher Art Gase und Verbrennungsluft eingeführt werden. SIEMENS sprach in seinem Prinzip der freien Flammenentfaltung die Ansicht aus, daß man die Vereinigung von Gas und Luft durch Erweiterung des Ofenraums und hohe Gewölbe erleichtern müsse. Im Stahlwerksbetrieb hat es sich aber im allgemeinen als vorteilhafter erwiesen, Gas und Luft mit großer Geschwindigkeit durch lange, schräg mit einem Neigungswinkel von 18–22° abwärts geführte Kanäle und durch ein niedriges Ofengewölbe auf das Metallbad herunterzudrücken und dadurch die Intensität des Schmelzprozesses zu steigern. Zur Schonung des Mauerwerks wird die Luft meist über dem Gase eingeführt, so daß sich ein schützender Luftmantel um die Flamme legt. Außerdem soll dadurch die Mischung des leichteren, nach oben steigenden Gases und der schweren Luft verbessert werden.

Abb. 202 und 203 zeigen die Bauart eines Brennerkopfes. Durch senkrechte Kanäle steigen Gas und Luft getrennt aus ihren Wärmespeichern *e* und *f* in die Höhe und werden durch die Kanäle *c* und *d* dem Herd zugeführt, wo die Vereinigung unter Bildung einer Flamme erfolgt. Die Zahl der Brenneröffnungen für Gas und Luft beträgt je 1–2. In Abb. 202 und 203 z. B. tritt durch die beiden oberen Schlitze *d* die Luft, durch die unteren 2 Öffnungen *c* das Gas in den Ofen. Auf der andern Seite gelangen die verbrannten Gase in gleicher Weise zu den Kammern.

Verbesserungen der Brennerbauart in dem oben angedeuteten Sinn wurden nach verschiedener Richtung vorgeschlagen. FRIEDRICH macht einen großen Teil der geneigten Brennerzüge auswechselbar, holt das auf Platten ruhende auszuwechselnde Stück während eines kurzen Betriebsstillstandes (Sonntags) mit einem Kran heraus und ersetzt es durch einen neu gemauerten fertigen Block. BERNHARDS Bestreben ging dahin, alle Brennerstellen gut zu kühlen und leicht zugänglich zu machen; er löst den Brenner vom Ofenkörper ab und führt Gas und Luft durch einzelne, vollkommen voneinander getrennte und freiliegende Kanäle dem Herd zu. Durch diese Bauart wird auch die Armierung des Ofens wesentlich vereinfacht.

Ein völliges Abweichen von den bisherigen Prinzipien zeigt die Bauart von MÄRZ, bei der die Luft in senkrechter Richtung aufsteigt und in den Ofen eintritt, wo die Vereinigung mit dem aus einer horizontalen Leitung kommenden Gas stattfindet

Von den Amerikanern wurde eine verlängerte Lebensdauer der Brennerköpfe dadurch angestrebt, daß die der Zerstörung besonders ausgesetzte Mauerzunge zwischen Gas- und Luftzug durch gekühlte Wasserplatten oder Rohrschlangen ersetzt

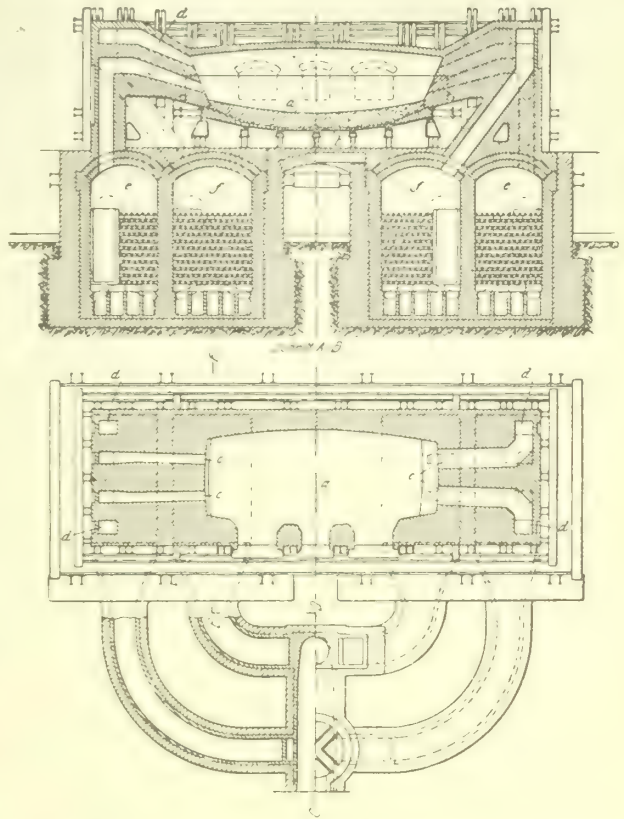


Abb. 202. SIEMENS-MARTIN-Ofen (Längsschnitt und Grundriß).

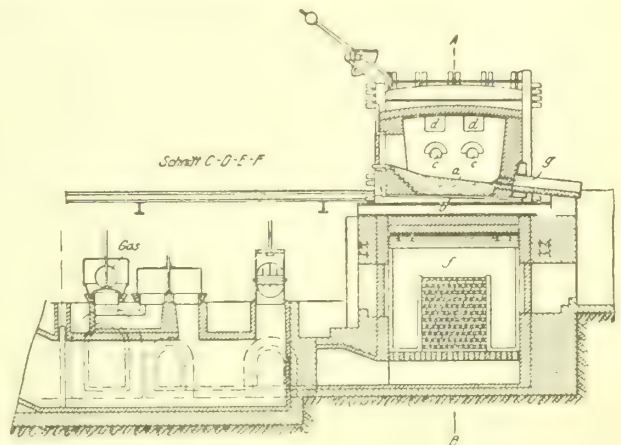


Abb. 203. SIEMENS-MARTIN-Ofen (Querschnitt).
a Herdsohle; b eiserne Platte; c, d Brenner; e, f Wärmespeicher; g Abstichöffnung.

wird. Der Grund, weshalb derartige Einrichtungen sich in Europa nicht eingebürgert haben, dürfte in dem hohen Wasserverbrauch und der Gefahr des Leckwerdens zu suchen sein.

Die Wärmespeicher *e* und *f* sind Kammern aus feuerfesten Steinen, welche schachbrettartig mit einem Gittermauerwerk ausgefüllt sind. Unter dem Gewölbe und über der Sohle der Kammer sind Sammelräume für die Gase vorgesehen, von denen aus die Verteilung auf die senkrechten Kanälchen erfolgt. Um eine möglichst große Heizfläche bei gleichem Steingewicht zu erzielen und die Ablagerung von Staub unwirksam zu machen, verwendet man außer Normalsteinen die verschiedenartigsten Formsteine zum Aussetzen der Kammern. Auf jeder Seite des Ofens liegt je eine Luft- und Gaskammer, von denen die erstere (*f*) in ihren Abmessungen größer ausgeführt wird, weil die Luft mit der Tagestemperatur in die Kammer eintritt, während das Gas meist mit 400–500° beim Ofen anlangt. An dem Herdraum nimmt der Gasstrom Staubteilchen mit, die zu einem großen Teil aus Kalk bestehen und mit den Steinen des Wärmespeichers leichtschmelzige Schlacken bilden. Auch können Schlackenteilchen aus dem schäumenden Bad in die Kanäle hineingerissen werden, wodurch sich Ansätze bilden und die Kammern verstopfen. Deshalb schaltet man zwischen Brenner und Gittermauerwerk unmittelbar unter den senkrechten Heizzügen sog. Schlackensäcke ein, in denen sich die Verunreinigungen absetzen sollen. Da die Schlackenmengen nicht genügend groß sind, um sie flüssig abzuziehen, so läßt man sie in der Kammer erstarren und spitzt sie beim Neuaussetzen der Kammer aus. Um die Reinigung in kürzerer Zeit ausführen zu können, werden auch fahrbare Schlackensäcke (REICHPietsch) angewendet, die leicht durch neue ersetzt werden können.

Auf das Massiv der Wärmespeicher können Herdraum und Brenner aufgemauert werden. Zweckmäßiger ist es aber, die Last des Oberofens nicht auf die Gewölbe der Kammern zu übertragen, sondern den Herd auf eiserne Platten *b* und einen Rost aus schweren I-Trägern zu legen, deren Enden auf den Umfassungsmauern der Kammer oder einem besonderen Eisengerüst aufliegen. Durch diese Anordnung wird auch eine gute Luftkühlung des Herdes bewirkt. Nicht immer ist es möglich, die 4 Kammern unter dem Oberofen (Abb. 202 und 203) unterzubringen, weil es durch Einbau von Schlackenfängen an Platz fehlt. Dann müssen sämtliche Wärmespeicher oder nur ein Teil derselben vorgezogen und unter der Arbeitsbühne aufgebaut werden. Mit Rücksicht auf die Volumveränderungen, denen das Mauerwerk in der Wärme ausgesetzt ist und bei dem erhebliche Druckkräfte auftreten, müssen alle Ofenteile durch eiserne Träger zusammengehalten und durch Rundeisenstangen mit Verschraubungen verankert werden. Beim Anwärmen der Öfen wird die Armatur des Ofens sorgfältig beobachtet und durch Nachlassen der Anker der Ausdehnung Rechnung getragen.

Zum Wechseln der Flammenrichtung im Ofen sind geeignete Umsteuervorrichtungen erforderlich, die dem Gas und der durch den natürlichen Auftrieb eingesaugten Luft den richtigen Weg weisen und auch die Abführung der verbrannten Gase zur Esse vermitteln. Das betreffende Organ ist also ein Vierwegeventil, das bei der Verwendung für die Gasumsteuerung z. B. die Möglichkeit bietet, die Öffnung für das Frischgas entweder mit der rechten oder linken Gaskammer zu verbinden und gleichzeitig die Rauchgase in die entgegengesetzte Kammer abzuleiten. Neben der Menge der zu bewältigenden Gase liegt die Schwierigkeit für die Ausbildung der Wechselventile vor allem in den Staub- und Teerabscheidungen sowie den hohen Temperaturen. Die einfachste Vorrichtung ist die sog. SIEMENS-

Klappe, die der schematischen Abb. 200 entspricht und als Luftventil fast ausschließlich in Anwendung ist. Das FORIER-Ventil ist eine Blechhaube, die über 3 nebeneinanderliegende Kanäle hin- und hergeschoben wird und in einem geschlossenen Gehäuse mit einer Öffnung für den Gaszutritt liegt. Das Gas gelangt in den einen Kanal, während die beiden anderen durch die Haube miteinander in Verbindung stehen. Viel verwendet wird ein einfaches Haubenventil, aus einem oben geschlossenen, unten offenen Blechzylinder bestehend, der um eine vertikale Achse drehbar gelagert ist. Diese Haube überdeckt 4 sektorförmige Kanäle, und die Verteilung erfolgt durch eine in den Zylinder fest eingebaute Zwischenwand, so daß einmal Kanal 1 mit 2 und 3 mit 4, nach der Drehung um 90° aber 1 mit 3 und 2 mit 4 in Verbindung stehen.

Bei den bisher besprochenen Konstruktionen geht in der Mittelstellung Gas verloren, weil eine Verbindung zwischen Frischgas und Essenkanal hergestellt wird. Dieser Verlust kann vermieden werden, wenn für die Dauer der Umsteuerung, am besten durch zwangsläufige Steuerung, ein besonderes Ventil den Gaszufluß vollkommen absperrt. Eine Bauart von FISCHER bewirkt die Absperrung des Gases ohne Zuhilfenahme eines besonderen Organs. Der Ventilkörper besteht in diesem Fall aus einem oben und unten offenen Hohlzylinder mit 2 einander gegenüberliegenden fensterartigen Ausschnitten in der Mantelfläche. Den so gebildeten 4 Zylinderöffnungen entsprechen Aussparungen im Gehäuse. Die Verteilung erfolgt durch eine fest in den Zylinder eingebaute schräge Wand, welche die Verbindung zwischen oberer Öffnung und dem linken Fenster sowie unterer Öffnung und dem rechten Fenster herstellt. Durch eine Drehung des Zylinders um 180° werden die Gasströme umgekehrt. Es sei noch erwähnt, daß die Umsteuerungen sowohl des Gases als auch der Luft mit einem Tellerventil versehen sein müssen, das zur Regelung der zuzuführenden Gas- bzw. Luftmenge dient.

Die Esse hat die Aufgabe, die verbrannten Gase aus dem Ofen abzuführen, und ihre Wirkung erstreckt sich bis zum abziehenden Brennerkopf. In dem Herdraum herrscht ein Druck von ± 0 , so daß die Flammen eben zu den Türen heraus schlagen und kalte Luft nicht eingesaugt wird. Auf das Frischgas und die Verbrennungsluft ist der Essenzug ohne Einwirkung. Ihre Fortbewegung erfolgt durch den Auftrieb der erwärmten Gasmassen innerhalb der Kammern und Heizzüge. Die Höhe des Schornsteins beträgt mindestens 25, meist 50 m.

Bei der Beheizung der MARTIN-Öfen mit Koksofengas wird das Gas zweckmäßig nicht vorgewärmt, um einen Zerfall der Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Das Gas wird in gußeisernen Rohrleitungen den beiden Ofenseiten zugeführt, während die Luft in der üblichen Weise vorgewärmt wird. Der Verbrauch an Koksofengas beträgt 300–350 cbm für die t Stahl bei einem Heizwert von 3700–4000 W. E./cbm; bei großen Öfen ist der Gasverbrauch noch geringer. Zuweilen wird ein Mischgas aus Koksofen- und Hochofengas zur MARTIN-Ofenheizung angewendet, das in seiner Zusammensetzung dem Generatorgas ähnelt. In diesem Fall kann eine Regelung der Ofentemperatur nicht nur durch die Einstellung der Gasmenge, sondern auch qualitativ durch Änderung des Mischungsverhältnisses erfolgen. Durch die MARTIN-Ofenbeheizung mit Koksofengas ist eine große Umwälzung in der Gaswirtschaft der Hüttenbetriebe bewirkt worden, die ihren Ausdruck in dem Bestreben findet, hochwertige Gase an denjenigen Stellen zu verwenden, wo die höchsten Temperaturen erzielt werden sollen. Der Koksofen, der mit einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur betrieben wird, kann vorteilhaft mit Generatorgas (1200 W. E.) oder

Hochofengas (900 W.E.) beheizt werden, während das Koksofengas (4000 W.E.) zur höchsten Wärmeleistung beim Stahlschmelzen herangezogen wird.

Der thermische Wirkungsgrad des MARTIN-Ofens ist sehr ungünstig. Einmal gehen rund 40% der aufgewendeten Wärmemenge durch Strahlung der großen Flächen verloren; weitere 30% sind in den Abgasen enthalten, die mit Temperaturen von 600–800° zur Esse abziehen. Eine Verminderung der Strahlungsverluste ist nicht angängig, weil das Mauerwerk nur durch starke Luftkühlung vor der Zerstörung geschützt werden kann. Die Wärme der Abgase kann nicht schlechterdings als Verlust angesehen werden, da ein genügender Essenzug für die Durchführung des Prozesses erforderlich ist (vgl. hierzu Berechnungen S. 458). Durch Anwendung des künstlichen Saugzuges ist man weiter in der Lage, einen Teil der Abgaswärme für die Dampferzeugung nutzbar zu machen, wobei die Widerstände im Dampfkessel durch die injektorartige Wirkung eines Luftstrahls aufgehoben werden. Auf diese Weise läßt sich der Essenverlust von 30% auf rund 18% erniedrigen.

Abmessungen. Der Herd muß so groß ausgeführt werden, daß er das flüssige Metall und die Schlacke aufnehmen kann. Mit Rücksicht auf das Schäumen des Bades, die während der Arbeit gemachten Zuschläge und eine verstärkte Erzeugung sieht man zu den Mindestabmessungen einen Zuschlag von 10–15% vor. Basische Herde sind größer als saure, einmal wegen der größeren Schlackenmenge, dann aber auch, weil die basischen Herde durch das häufige Flicken wachsen, wodurch der Fassungsraum verkleinert wird.

Nach NOBLE können für den Fassungsraum des Herdes folgende Werte angenommen werden.

Einsatzgewicht in t	Fassungsraum des Herdes in cbm		Einsatzgewicht in t	Fassungsraum des Herdes in cbm	
	Saurer Prozeß	Basischer Prozeß		Saurer Prozeß	Basischer Prozeß
4	0,7	0,9	15	2,5	3,1
6	1,0	1,25	20	3,5	4,25
8	1,4	1,7	30	5,0	6,25
10	1,7	2,1	40	7,0	8,25
12,5	2,1	2,6	50	8,5	10,30

Die Länge des Herdes hängt von der Länge der Flamme ab. Gasreiche Brennstoffe erfordern größere Herdlängen, damit die Flamme nicht zu weit in die gegenüberliegende Kammer hinausschlägt. Für die Breite des Herdes sind die Rücksichten auf die Arbeiten innerhalb des Ofens, besonders an der Rückwand, maßgebend, und man sollte nicht über 4,00 m hinausgehen. Die Badtiefe schwankt zwischen 40–80 cm. Flache Herde finden Anwendung, wenn eine starke Oxydation der Fremdkörper erwünscht ist, also bei hohem Roheiseneinsatz. Tiefe Herde schützen das Metall vor der Einwirkung des Sauerstoffs, sind also bei starkem Schrotzusatz am Platz.

PAWLOFF hat vorgeschlagen, die Abmessungen des Ofens nicht auf das Tonnengewicht des Einsatzes, sondern auf die Herdfläche (qm) zu beziehen. Dieser Vorschlag verdient Beachtung, weil durch die Herdfläche die übrigen Abmessungen des Ofens in stärkerem Maß bedingt werden, als durch das Einsatzgewicht. Denn 40% der aufgewendeten Wärme gehen durch Strahlung verloren, und die Größe der freien Strahlungsfläche ist deshalb ausschlaggebend.

Nach PAWLOFF entfallen auf 1 qm Herdfläche: Lufteinströmungsquerschnitt des Brenners $L = 225$ qcm, Gaseinströmungsquerschnitt des Brenners $G = \frac{225}{1,2}$ bis $\frac{225}{1,3}$, senkrechte Züge 25–50% größer als L und G , Wärmespeicher eines Kammerpaares 4,5 cbm, Luftventil 300 qcm, Gasventil 300 bis $\frac{300}{1,2}$ bis $\frac{300}{1,3}$, Kanäle zwischen Ventilen und Wärmespeicher 600 qcm, Essenkanal 1200 qcm, Essengrundfläche 1200 qcm, Essenmündungsquerschnitt 500 qcm, Essenhöhe das 25–30fache des Mündungsdurchmessers. Theoretische Berechnungen der Ofen versagen im allgemeinen, da die Grundlagen der Flammführung zu wenig erforscht sind. Infolgedessen findet man bei Vergleich von Ofen gleicher Fassung große Abweichungen, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht (PETERSEN, St. u. E. 1910, Nr. 2).

Für 1 t Einsatz:

Herfläche	Inhalt des Wärmespeichers Gas	Luft	Einstromungsquerschnitt der Brenner Gas	Luft
0,7–1,3 qm	1–2,2 cbm	1,5–2,5 cbm	0,008–0,03 qm	0,01–0,04 qm

Verhältnis:

der Herdbreite zur Länge	des Inhalts der Gaskammer zur Luftkammer	der Gase zur Lufteinströmung des Brenners
1 : 1,87–1 : 2,52	1 : 1–1 : 1,5	1 : 0,6–1 : 2

Kippbare SIEMENS-MARTIN-Öfen. Außer den bisher besprochenen feststehenden MARTIN-Öfen, die Einsätze von 20–60 *t* verarbeiten, werden Öfen für größere Leistungen auch kippbar eingerichtet. Erfolgreiche Anwendung fanden die schon seit 1889 bekannten Kippöfen erst vom Jahre 1900 an, nachdem WEILLMANN die konstruktiven Schwierigkeiten überwunden hatte. Heute dient der kippbare Ofen hauptsächlich zur Durchführung derjenigen Verfahren, bei denen große flüssige Massen zu bewegen sind, z. B. des TALBOT-Verfahrens, ferner als Vorfrischofen oder Vorfrischmischer sowie Einschmelzöfen für das Elektrostahlverfahren.

Damit der Ofenkörper bewegt werden kann, ist es erforderlich, ihn durch eine Eisen- und Blechkonstruktion vollständig einzuschließen, wobei darauf zu achten ist, daß dem Mauerwerk genügend Platz für die Ausdehnung bleibt. In Abb. 204 ist z. B. zu erkennen, daß die über das Gewölbe *a* geführten Quertträger *b* einen genügenden Zwischenraum freilassen, so daß das Gewölbe steigen kann. Der Herd ruht auf Schaukelwellen *c* und ist auf einer starren Unterlage oder Rollen *d* gelagert. An einer vorgezogenen Nase *e* der Wiege greift der Kippmechanismus an. Das Kippen erfolgt auf hydraulischem oder elektrischem Wege. Bei Anwendung von Druckwasser sind 2 um einen Zapfen *f* schwingende Zylinder *g* vorgesehen, von denen jeder einzelne in der Lage ist, das Kippen allein auszuführen. Das obere Ende der Kolbenstange ist durch ein starkes Bolzengelenk *h* mit dem Ofengerüst verbunden. Neuere Öfen werden meistens elektrisch gekippt, aus Gründen, die mehr in der besseren Vertrautheit mit elektrischen Einrichtungen zu suchen sind, als in den Vorteilen des elektrischen Antriebs gegenüber Druckwasser. Bei Verwendung elektrischer Energie erfolgt der Antrieb mittels Zahnradvorgelege, welche in eine Zahnstange eingreifen, die drehbar gelagert ist und mit Bolzengelenk an der

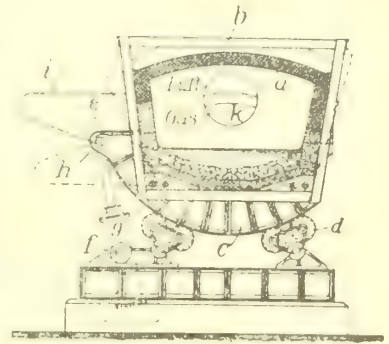


Abb. 204.

Kippbarer SIEMENS-MARTIN-Ofen
von A.-G. LAUCHHAMMEN, Düsseldorf.

Ofenwiege angreift. In der Kippstellung fließt das Metall durch die Ausgußschnauze *i* aus. Die Brenner nehmen an der Kippbewegung nicht teil, sind aber auf Rollen gelagert, so daß sie etwas von dem Ofen zurückgezogen werden können, wenn gekippt werden soll. Bei der in der Abb. 204 gezeichneten Lagerung auf Rollen kann auch während des Kippens geheizt werden, da der Ofen sich um seinen Mittelpunkt dreht, eine Verschiebung gegen den kreisförmigen Brenner also nicht eintritt.

Als Vorteile des kippbaren Ofens sind zu nennen, daß die Schlacke nach Bedarf jederzeit schnell entfernt werden kann und die Ausbesserung des entleerten Ofens leichter zu bewerkstelligen ist. Die Zeit für das Öffnen und Schließen des Stichlochs wird erspart, und der Abstich kann im gewünschten Augenblick schnell erfolgen, was für Herstellung besonderer Qualitäten nicht zu unterschätzen ist. Daß der Kippofen für das TALBOT-, HOESCH- und die kombinierten Verfahren Vorteile bietet, geht aus der Beschreibung der Prozesse hervor.

2. Metallurgisches.

a) Das basische SIEMENS-MARTIN-Verfahren.

Der basisch zugestellte SIEMENS-MARTIN-Ofen ist für alle Arbeiten verwendbar, bei denen ein Herdofen in Frage kommt. Selbst in denjenigen Fällen, in denen die Frischarbeit gegenüber der Schmelzarbeit zurücktritt, wird man zur Erzeugung

besonders weicher, also kohlenstoffarmer Qualitäten einen basischen Ofen anwenden. Dies erklärt sich daraus, daß die Sauerstoffkonzentration im Metallbad für die zur Entkohlung bis auf unter 0,1 % C liegenden Werte beim basischen Ofen leicht zu erreichen ist, während ein saurer Herd infolge des lebhaften Vereinigungsbestrebens der Kiesel-

säure gegenüber dem Eisenoxydul letzteres dem Eisenbad fortwährend entzieht und so dessen Einwirkung auf den Kohlenstoff verlangsamt.

Das Schrotroheisenverfahren. Die Hauptaufgabe ist das Umschmelzen von Schmiedeeisenschrot, während der Zusatz von Roheisen hauptsächlich dazu dient, das Eisen vor allzustarker Verbrennung zu schützen. Das Gewichtsverhältnis zwischen Schrot und Roheisen richtet sich meist nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten.

Als Beispiel für den metallurgischen Verlauf des Schrotroheisenverfahrens

sei eine Charge nach den Untersuchungen von PETERSEN (*St. u. E.* 1910, 1) beschrieben, deren Verlauf aus Tabelle 23 und Abb. 205 ersichtlich ist.

Tabelle 23.
Beispiel für den metallurgischen Verlauf des basischen Schrotroheisenverfahrens (PETERSEN).

Zeit der Probe- nahme	Analysen des Metalls in %					Analysen der Schlacke in %					Einsatz und Zusätze	Be- merkungen
	C	P	Mn	Si	S	FeO	MnO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂		
	4,24	0,088	3,16	0,57	0,030	—	—	—	—	—	18 860 kg Schrot 11 270 „ Stahl- roheisen, flüssig	Dauer des Chargierens 1 Stunde
	(1,66)	(0,056)	(1,58)	Mittlere Zusammensetzung des Gemisches		(errechnet)						
200	1,04	0,026	0,35	Spur	0,032	20,26	20,63	31,63	1,42	14,60	200 kg. Erz	
220	0,72	0,014	0,27	„	0,028	25,84	21,92	27,90	2,06	14,80	200 „ „	
250	0,64	0,014	0,27	„	0,030	22,65	20,30	31,16	1,95	15,40	150 „ „	
310	0,44	0,017	0,26	„	0,030	21,06	19,73	31,94	1,79	16,60	100 „ „	{ Zusammen 800 kg Kalk zugesetzt 600 kg Spiegel- eisen, 200 kg Ferro- mangan
330	0,16	0,024	0,32	„	0,038	17,33	18,00	31,01	1,49	17,50		
340	0,10	0,026	0,37	„	0,040	15,47	17,22	31,01	1,51	18,60		
				„								
350	0,08	0,021	0,33		0,036	23,47	18,90	27,79	1,37	15,00		
410	0,11	0,038	0,64	„	0,030	—	—	—	—	—		Fertigprobe

Wie aus der Tabelle hervorgeht, war der Einsatz phosphorarm und enthielt auch wenig Silicium, dessen Oxydation bereits beendet war, als nach 2 Stunden das gesamte Metallbad flüssig war. Der Erzzusatz erfolgte in mehreren Posten, indem erst dann eine neue Menge zugesetzt wurde, nachdem das Verhalten des Metallbades erkennen ließ, daß die Hauptwirkung des vorausgegangenen Zusatzes nahezu erschöpft war. Das wichtigste Merkmal hierbei ist die Gasentwicklung, hervorgerufen durch die Kohlenoxydbildung während der Oxydation des Kohlenstoffs, welche das Bad unruhig macht, gleichzeitig aber auch eine innige Mischung der oxydierenden Schlacke mit dem Metall und eine Durchmischung des letzteren zur Folge hat. Der Kohlenstoff verbrennt ziemlich gleichmäßig bis zu einem Mindest-

wert von 0,08 %. Das Mangan verbrennt zuerst gleichmäßig und erreicht einen Wert von 0,26 % nach etwa 3 Stunden, um dann allmählich wieder anzusteigen. Auf diese eigenartige Erscheinung wird gelegentlich der Besprechung des HOESCH-Verfahrens näher eingegangen werden. Nach kaum 4 Stunden ist der Prozeß beendet, und es bedarf nur noch der Desoxydation (gestrichelt angedeutet), um zur Zusammensetzung des Fertigstahls zu gelangen.

Das Roheisenerzverfahren. Das Roheisenerzverfahren bezweckt die Durchführung des Frischprozesses im basischen Herdofen. Die Notwendigkeit hierzu liegt dann vor, wenn die Verhältnisse nicht gestatten, ein für eines der Windfrischverfahren geeignetes Roheisen herzustellen. Um zu zeigen, wie sich in einem derartigen Fall das SIEMENS-MARTIN-Verfahren gestaltet, sei nach den Versuchen von PETERSEN (*St. u. E.* 1910, 1) in Tabelle 24 und Abb. 206 ein Beispiel wiedergegeben.

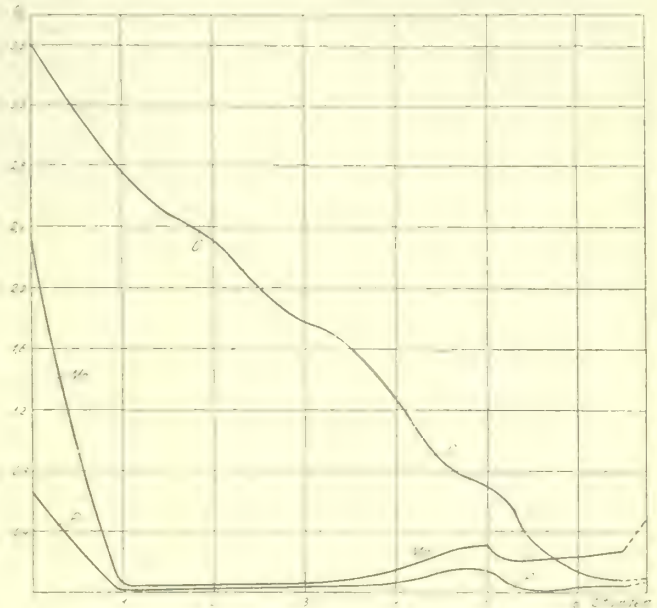


Abb. 206. Metallurgischer Verlauf des basischen Roheisenerzprozesses (PETERSEN).

Tabelle 24. Beispiel für den Verlauf des Roheisenerzverfahrens (PETERSEN).

Einsatz: 22400 kg Roheisen (3,61 % C, 2,32 % Mn, 1,89 % Si, 0,044 % S, 0,67 % P); 4700 kg schwedischer Magneteisenstein; 900 kg südrussische Erze.

Zeit der Probenahme	Analysen des Metalls in %					Analysen der Schlacke in %				Zusätze
	C	Mn	P	Si	S	SiO ₂	FeO	MnO	P ₂ O ₅	
1	2,72	0,038	0,005	0,500	0,030	20,99	33,25	10,86	7,33	Erzzusätze
130	2,45	0,046	0,035	0,050	0,030	20,98	33,70	11,00	7,30	
2	2,34	0,046	0,027	0,031	0,028	21,15	30,14	11,29	6,96	
230	1,94	0,054	0,020	0,042	0,026	22,35	24,47	11,68	7,59	
3	1,76	0,061	0,040	0,065	0,026	23,66	19,02	11,91	7,81	Kalksteinzuschlag 3–4 %
330	1,68	0,084	0,044	0,033	0,030	23,83	15,57	12,24	7,95	
4	1,17	0,154	0,065	0,053	0,026	24,55	11,12	12,19	7,40	
415	1,14	0,199	0,094	0,035	0,034	25,76	9,57	11,80	7,21	
430	0,82	0,261	0,140	0,017	0,028	nicht genommen				400 kg südrussische Erze
5	0,71	0,307	0,138	0,015	0,028	22,67	7,44	10,43	6,41	
515	0,61	0,192	0,051	0,031	0,040	21,32	11,46	9,67	5,43	
525	0,375	0,253	0,019	0,015	0,036	22,56	9,90	9,28	6,89	
615	0,090	0,261	0,059	0,010	0,030	21,87	10,57	8,38	6,30	160 kg Ferromangan
630	0,084	0,269	0,035	0,020	0,038	21,17	10,34	7,95	6,21	
645	0,087	0,499	0,067	0,004	0,042	20,29	9,45	9,24	5,73	

Der Kohlenstoff nimmt, von Schwankungen abgesehen, ziemlich regelmäßig ab und erreicht nach 6 Stunden den Wert von 0,09 %. Von besonderem Interesse ist die Mangankurve. Bereits nach einer Stunde ist der Mangangehalt auf wenige Hundertstel Prozent gesunken, um zunächst während längerer Zeit auf dieser Höhe zu verweilen.

Nach etwa 3 Stunden beginnt die *Mn*-Kurve anzusteigen und zeigt einen Gehalt von 0,3 %. Auch der Phosphor, der zunächst bis auf Spuren entfernt worden ist, kehrt allmählich wieder in das Eisenbad zurück (Rückphosphorung) und erreicht nach 4½ Stunden die Höhe von 0,14 %, um später wieder auf den zulässigen Betrag zu sinken. Aus diesem Verlauf geht also hervor, daß in einer gewissen Periode des Prozesses letzterer gewissermaßen umkehrt, indem aus der Schlacke Fremdkörper, Mangan und Phosphor reduziert werden, statt daß, wie dies der Aufgabe des Verfahrens entsprechen würde, infolge Oxydation diese Körper aus dem Metall austreten. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie im Gestell des Hochofens. Solange eine eisenreiche Schlacke vorliegt, wird durch den Kohlenstoff des Metallbades Eisen reduziert; sobald aber die Konzentration der Schlacke an *FeO* abnimmt, erstreckt sich die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs auch auf die Oxyde des Mangans und Phosphors. Vergleicht man die einzelnen Werte für *FeO* in Tabelle 24, so bemerkt man, daß in den ersten 3 Stunden im Mittel weit über 20 % *FeO* in der Schlacke enthalten sind, nach der vierten jedoch weniger als 10 %. Gegen Ende des Prozesses ist auch die Temperatur des Bades sehr stark gestiegen, und es konnte bei dem geringen Eisenoxydulgehalt der Schlacke die endgültige Entphosphorung nicht eher erfolgen, als bis der Kohlenstoff verschwunden war, ein Vorgang, der ja mit den Erfahrungen des Thomasprozesses übereinstimmt.

Während beim Schrotroheisenverfahren der Einsatz fest aufgegeben wird, pflegt man das Roheisenerzverfahren in der Weise durchzuführen, daß das Roheisen flüssig aufgegeben wird (flüssiger Einsatz). Man gewinnt hierdurch die Zeit, die zum Schmelzen des Roheisens aufgewendet werden müßte, und spart dadurch an Brennstoff.

Das MONELL-Verfahren. Die Geschwindigkeit der Frischwirkung beim Roheisenerzverfahren läßt sich dadurch steigern, daß man nach dem MONELL-Verfahren, bevor das Roheisen in den Ofen eingeführt wird, die Erz- und Kalkzuschläge in dem Ofen möglichst hoch erhitzt. Gießt man nun das flüssige Roheisen auf die stark vorgewärmten Zuschläge, so entsteht eine stürmische Reaktion, in deren Verfolg ein Teil der verbrauchten Schlacke abfließt, so daß durch weitere Erzzusätze die zurückbleibende Schlacke wieder wirkungsvoller gemacht werden kann.

Das BERTRAND-THIEL-Verfahren. Die Durchführung des Roheisenerzverfahrens in einem Ofen hat den Nachteil, daß in dem Maße, wie die Frischarbeit fortschreitet, die Schlacke ärmer an *FeO* wird, so daß gegen Ende des Prozesses, wo ohnehin die zu oxydierenden Körper im Metall sehr verdünnt sind, die Reaktion durch die geringe *FeO*-Konzentration der Schlacke noch weiter geschwächt wird. Der Gedanke der Erfinder bestand nun darin, den Frischprozeß zu teilen und in 2 getrennten Öfen auszuführen. Im ersten Ofen sollte die Hauptmenge der Fremdkörper oxydiert werden unter Zurücklassung einer weitgehend ausgenutzten, also eisenarmen Schlacke von hohem Phosphorgehalt. Hierauf sollte das vorgefrischte Metallbad abgestochen und in den zweiten Ofen übergeführt werden, worin eine neue, eisenoxydreiche und also wirksame Schlacke den Frischvorgang beenden sollte. Die Benutzung von 2 Öfen hat gewisse Unbequemlichkeiten zur Folge, die durch das HOESCH-Verfahren behoben wurden. Da vom metallurgischen Standpunkt das HOESCH-Verfahren im wesentlichen mit dem BERTRAND-THIEL-Verfahren übereinstimmt, sei bezüglich der Einzelheiten des letzteren auf die eingehende Erörterung des HOESCH-Verfahrens verwiesen.

Das HOESCH-Verfahren. Dieses Verfahren stellt eine besondere Ausführungsform des BERTRAND-THIEL-Verfahrens dar. Während dieses zu seiner Durchführung zweier Öfen bedarf, läßt sich der gleiche metallurgische Vorgang beim HOESCH-Verfahren in

einem Ofen erreichen. Es sei auf Grund der Untersuchungen von SPRINGORUM (Mitt. eis. Aachen 4, 69) näher auf diesen Prozeß eingegangen.

Das eingesetzte Roheisen wurde einem Mischer entnommen und flüssig in den Ofen eingegossen. Charakteristisch für das HOESCH-Verfahren sind die beiden scharf voneinander getrennten Perioden; in der ersten werden hauptsächlich diejenigen Fremdkörper, welche feste Oxydationsprodukte geben, also *Si*, *P* und *Mn* verbrannt, während in der zweiten hauptsächlich der Kohlenstoff oxydiert wird. Am Ende der ersten Periode werden Metall und Schlacke vollständig aus dem Ofen entfernt, das Metall rein von der Schlacke geschieden und zur weiteren Bearbeitung in den Ofen zurückgebracht. Hierdurch erzielt man eine hochphosphorsäurehaltige Vorschlacke in der ersten Periode und eine erhebliche Beschleunigung des Prozesses in der zweiten Periode. Durch die Zweiteilung des Prozesses wird im vorliegenden Fall ein Gegenstromprinzip durchgeführt, das den Eigentümlichkeiten des Reaktionsverlaufs Rechnung trägt. Im ersten Teil des Prozesses befinden sich im Metallbad 3 verschiedene Fremdkörper im Überschuß, so daß aus der Schlacke alle reduzierbaren Oxyde reduziert werden können. In der zweiten Periode dagegen wirkt eine an Oxyden konz. Schlacke auf ein an Fremdkörpern verdünntes Metall ein, so daß alles, was in diesem zur Oxydation gelangen kann, genügend rasch oxydiert wird.

Es seien an Hand der Tabelle 25 sowie der Abb. 207 die einzelnen Oxydationsvorgänge erläutert.

Zu Beginn des Prozesses ist die Temperatur des Metallbades nur wenig höher als der Schmelzpunkt des Roheisens. Nach kurzer Zeit beginnt sie zu steigen, und hieraus erklärt sich die Tatsache, daß bald die Oxydation des Kohlenstoffs einsetzt. In dem ersten, bei niedriger Temperatur verlaufenden Zeitabschnitt ist die Entphosphorung so lebhaft, daß bei

Tabelle 25. Beispiel für den metallurgischen Verlauf des HOESCH-Verfahrens (SPRINGORUM).

Zeit der Probenahme	Bezeichnung der Periode	Analysen des Metalls in %						Analysen der Schlacke in %						Einsätze und Zusätze	Bemerkungen
		C	P	Mn	Si	S	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CuO	MgO	P ₂ O ₅	S	SiO ₂	
55'	(Roheisen)	3,28	1,860	0,96	0,32	0,132	—	—	—	—	—	—	—	—	Eingieß des Roheisens
115	Vorofen	2,47	0,590	0,17	Spur	0,102	—	—	—	—	—	—	—	—	
130	"	1,90	0,470	0,22	"	0,098	10,25	5,03	1,36	41,56	4,32	22,85	0,069	12,20	
150	"	1,65	0,370	0,22	"	0,098	7,06	4,96	1,38	45,48	4,00	22,36	0,124	11,80	
220	"	1,46	0,260	0,34	"	0,082	4,67	3,93	1,60	48,86	4,00	22,13	0,138	11,40	
335	Fertigofen	0,385	0,090	0,29	"	0,100	19,64	13,49	3,17	33,64	6,92	6,25	0,110	14,20	Abstich
355	"	0,205	0,050	0,23	"	0,089	15,78	12,08	3,00	35,78	6,70	6,70	0,165	15,40	
415	"	0,090	0,045	0,26	"	0,090	15,83	8,88	2,32	43,88	6,00	5,50	0,289	13,20	
430	"	0,075	0,035	0,26	"	0,080	14,13	10,19	2,21	43,79	6,10	5,57	0,206	14,20	
450	"	0,058	0,035	0,27	"	0,078	16,23	8,23	2,20	45,30	5,90	5,55	0,275	14,00	
455	"	0,045	0,030	0,25	"	0,077	17,20	7,67	2,00	46,19	6,12	5,15	0,316	13,10	Abstich
500	"	0,080	0,040	0,47	"	0,067	17,03	10,25	1,90	46,28	5,92	5,00	0,344	12,40	

seinem Ende etwa $\frac{2}{3}$ des Gesamtphosphors abgeschieden sind; es wurden pro Minute 4,23 kg P oxydiert. Infolge der sinkenden Konzentration des Phosphors im Bad und des Eisenoxyduls in der Schlacke geht die Phosphorabscheidung im zweiten Intervall schon langsamer vor sich, und da gleichzeitig die Temperatur stark steigt, beginnt die Entkohlung vorzuherrschen. Während im zweiten Intervall noch 1,66 kg P pro Minute oxydiert werden, beträgt die Phosphorabscheidung im dritten Intervall nur noch 1,4 kg pro Minute.

Zu Beginn der Fertigperiodenperiode befindet sich der Kohlenstoff gegenüber dem Phosphor in einer erheblich größeren Konzentration im Bad. Die Intensität der Entphosphorung ist infolgedessen ziemlich klein, trotzdem durch das Umgießen und die erneuten Zuschläge das Bad eine gewisse Abkühlung erfahren hat (die Temperaturverminderung beträgt ca. 50°). Im ersten Intervall der Fertigperiode werden nur 0,5 kg P, dagegen 2,39 kg C pro Minute ausgeschieden. Mit der Entkohlung schreitet die Entphosphorung dann gleichmäßig weiter fort, ohne daß trotz der hohen Temperatur und des verhältnismäßig noch hohen Kohlenstoffgehalts eine Rückphosphorung eintritt. Der Phosphorsäuregehalt der Schlacke zu diesem Zeitpunkt beträgt 6–7%. Zwei Stunden nach Beginn der Fertigperiode ist der Phosphorgehalt des Bades durchwegs auf 0,02–0,04% gesunken, trotzdem der Kohlenstoffgehalt teilweise noch 0,3–0,4% beträgt. Die Möglichkeit einer so weitgehenden Entphosphorung bei verhältnismäßig hohem Kohlenstoffgehalt liegt in dem hohen Kalk- und dem niedrigen Kieselsäuregehalt der Schlacke begründet.

Mangan. Gleich zu Beginn des Prozesses wird der größte Teil des Mn oxydiert. Während bei der ersten Probenahme nur noch 0,17% vorhanden. In jeder Minute des ersten Zeitintervalls sind also 2,26 kg Mn oxydiert worden. In Anbetracht des geringen Eisenoxydulbedarfs für die Manganverbrennung und der großen Verwandtschaft des Mangans zum Sauerstoff sind die Verhältnisse leicht erklärlich. Das Mn würde offenbar, ebenso wie das Si gleich zu Beginn des Prozesses vollständig ausgeschieden werden, wenn nicht bald die Reduktion des Manganoxyduls durch den Kohlenstoff einsetzte; schon gleich im zweiten Intervall tritt diese Erscheinung deutlich zutage. Die Oxydation des Mn hört völlig auf, und im dritten Intervall werden sogar 1,04 kg pro Minute aus der Schlacke reduziert und in das Metallbad übergeführt. Der Grund hierfür liegt darin, daß, sobald die Temperatur des Bades eine gewisse Höhe erreicht hat und die Kohlenstoffverbrennung einsetzt, der C seinen hohen Sauerstoffbedarf nicht nur aus dem Eisenoxydulgehalt, sondern auch aus dem Manganoxydulgehalt des Bades und der Schlacken deckt. Es findet also die Umsetzung $MnO + C = Mn + CO$ statt. Auch in der Fertigperiode ringen die beiden Umsetzungen $MnO + C = Mn + CO$ und $Mn + FeO = Fe + MnO$ ständig um die Vorherrschaft. So verbrennen im ersten Intervall der Fertigperiode pro Minute 0,2 kg Mn, im zweiten 0,26 kg Mn, im dritten werden pro Minute 0,45 kg Mn reduziert, im vierten herrscht Gleichgewichtszustand, es wird weder Mangan reduziert noch oxydiert, im fünften werden wieder 0,15 kg Mn reduziert u. s. w.

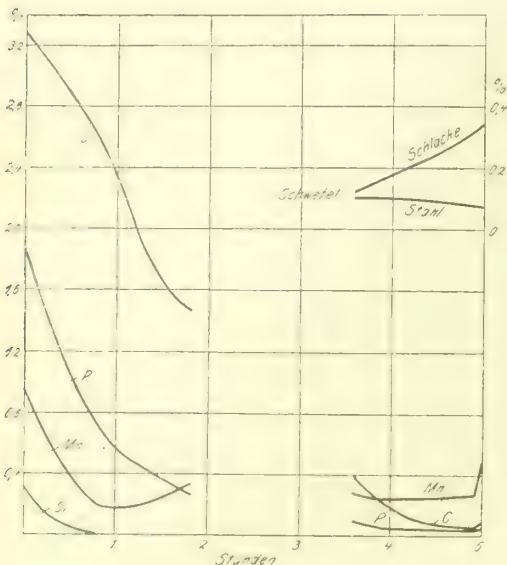


Abb. 207. Metallurgischer Verlauf des HOESCH-Verfahrens (SPINGORUM).

Da das verbrannte Mangan im Lauf des Prozesses aus der Schlacke fortgesetzt reduziert wird, spielt es die Rolle eines äußerst wirksamen Desoxydationsmittels des Bades. Es ist hierbei völlig gleichgültig, ob sich das Mangan im Einsatz in metallischer oder oxydierter Form befindet, da das in metallischer Form zugeführte Mangan doch gleich zu Beginn des Prozesses verbrennt. Diese Erscheinungen weisen beim HOESCH-Verfahren auf die Notwendigkeit hin, den Mangangehalt des Einsatzes der zweiten Periode durch die Verwendung von Spateisenstein zu erhöhen. Da nämlich der Mangangehalt des Roheisens zum größten Teil oxydiert und mit der Vorofenschlacke entfernt wird, hat das Zwischenmetall einen verhältnismäßig niedrigen Mangangehalt (0,16–0,34%). Es würde also ein zu geringer Mangangehalt im Fertigstahl unvermeidlich sein, wenn nicht auf diese Weise der Manganoxydulgehalt der Schlacke auf die erforderliche Höhe gebracht würde. Der Mangangehalt des Roheisens hat demnach beim HOESCH-Prozess keinen wesentlichen Einfluß auf die Qualität des Materials, da für die Desoxydation hauptsächlich der zweite Teil des Verfahrens von Bedeutung ist.

Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt des zur Verwendung gelangenden Roheisens beträgt durchschnittlich 3–3,3%. Vollständig wird sein Verhalten im Anfang des Prozesses durch die Kurve C nicht dargestellt, da die erste Probe erst verhältnismäßig spät geschöpft werden kann. Im zweiten Intervall werden 4,10 kg C pro Minute oxydiert. Gegenüber dem P und Mn, deren Konzentration im Bad schon sehr gesunken ist, befindet sich der C in erheblich stärkerer Konzentration, und dazu kommt, daß bei der immer mehr steigenden Temperatur die Verwandtschaft des C zum Sauerstoff unverhältnismäßig stärker zunimmt als die des Mn und des P. Im dritten Intervall geht die Intensität der Entkohlung trotzdem aber wesentlich zurück (2,35 kg pro Minute), da der FeO-Sauerstoff nahezu verbraucht ist. Bei Beginn der zweiten Periode setzt die Entkohlung sofort lebhaft ein, obwohl die Temperatur des Bades durch die erneuten Zuschläge verhältnismäßig niedrig ist. Da jedoch die übrigen Fremdkörper, wie P und Mn, in sehr geringer Konzentration im Bad auftreten, wirkt der Sauerstoff stark

oxydierend auf den noch in ziemlichen Mengen vorhandenen C, so daß z. B. pro Minute des ersten Intervalls der Fertigperiode 3,29 kg abgeschieden werden. Besonders klar tritt bei der Entkohlung die Rolle hervor, die die Konzentration der miteinander in Reaktion tretenden Stoffe spielt. Trotz steigender Badtemperatur werden im zweiten Intervall nur noch 2,75 kg, im dritten 1,8 kg und im vierten gar nur 0,26 kg C pro Minute oxydiert. Das Bad ist eben ärmer an C, die Schlacke ärmer an FeO geworden.

Silicium. Über das Verhalten des Siliciums ist nicht viel zu erwähnen, da es schon bei der ersten Probenahme bis auf Spuren aus dem Bad entfernt ist, gleichgültig, ob der Siliciumgehalt des Roheisens, der hier zwischen 0,24 und 0,60% schwankt, mehr oder weniger hoch war. Ein sich in mäßigen Grenzen haltender Siliciumgehalt des Roheisens ist der Entphosphorung, wie wir schon früher bei dem raschen Verlauf der Vorofenperiode der ersten Versuchscharge besprochen haben, dadurch förderlich, daß er die durch die kalten Zuschläge stark abgekühlte Temperatur des Einsatzes durch seine hohe Verbrennungswärme rasch auf die Schmelztemperatur des Roheisens erhöht. Andererseits ist ein hoher Siliciumgehalt nicht erwünscht, da hierdurch der Kieselsäuregehalt der Schlacke zu hoch steigt und eine kieselsäurereiche Schlacke die Rückphosphorung begünstigt und die Reduktion des Manganoxyduls erschwert. Allerdings könnte man durch vermehrten Kalkzusatz den Kieselsäuregehalt der Schlacke herabdrücken, man müßte dann aber in Kauf nehmen, daß die Schlackenmengen über Gebühr steigen.

Schwefel. Einwandfrei festzustellen, wodurch die großen Schwankungen des Schwefelgehalts im Bad hervorgerufen werden, ist bis jetzt nicht gelungen. Die Verhältnisse sind beim Schmelzen im SIEMENS-MARTIN-Ofen aus dem Grund besonders verwickelt, weil hier nicht nur der Schwefel des Einsatzes, sondern auch der des Generatorgases eine große Rolle spielt. Jedenfalls ist wohl die Annahme berechtigt, daß neben der dauernden Abscheidung des Schwefels, der teils in die Schlacke geht, teils mit den Abgasen entweicht, eine direkte Schwefelung des Bades durch die Gase herbeigeführt wird, indem die bei den heftigen Reaktionen hochaufschäumenden Metallteilchen in unmittelbare Berührung mit den Gasen kommen. Daß eine hohe Temperatur und kalkreiche Schlacke der Abscheidung des Schwefels aus dem Bad günstig ist, ist bekannt und wird auch hier wieder bestätigt. Bei den meisten Chargen tritt die Schwefelabscheidung am Ende der Vor- und Fertigperiode zutage. Andererseits scheint die niedrige Temperatur zu Beginn der Fertigperiode in Verbindung mit dem verhältnismäßig geringen Mangangehalt des Bades zu diesem Zeitpunkt die Aufnahme des Schwefels in das Bad zu begünstigen.

Schlacken. Beim HOESCH-Verfahren fallen 2 durchaus verschiedene Schlacken:

1. die Vorofenschlacke, 2. die Fertigofenschlacke.

Die Vorofenschlacke zeichnet sich durch hohen Gehalt an Phosphorsäure aus, der bei Verarbeitung von Thomasroheisen zwischen 22 und 26% schwankt. Die Phosphorsäure besitzt durchweg eine Citratlöslichkeit von 85–90%. Bemerkenswert ist der geringe Eisenoxydulgehalt, der etwa 4–7% beträgt, ein Beweis für die günstige Ausnutzung des bei der Vorperiode eingesetzten Erzes. Von den 2613 kg Eisen der eingebrachten Erze gehen bei dem besprochenen Beispiel nur 175 kg in die Schlacke, der Rest wird reduziert und geht in das Metall über. Dies entspricht also einer Reduktion von 93% des Eisengehalts der Erze.

Die Fertigschlacken haben am Schluß einen Eisenoxydulgehalt von 15–20%. Er ist also verhältnismäßig hoch, und infolgedessen wird das Erz des Fertigofens lange nicht so weitgehend ausgenutzt wie das des Vorofens. Von dem Eisengehalt der in der Hauptversuchscharge zugesetzten 2180 kg Spat wurden daher nur 505 kg gleich 47% Eisen ins Bad übergeführt. Bei der Durchrechnung der Gesamtausnutzung der zugesetzten Erze des Vor- und Fertigofens ergibt sich ein Effekt von 81%. Der verhältnismäßig hohe Gehalt an Eisenoxydul, Manganoxydul und Phosphorsäure macht die Schlacke für den Hochofen brauchbar.

Das TALBOT-Verfahren. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird in erster Linie durch die Temperatur beeinflusst, die bei den bisher besprochenen Verfahren in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Zu Beginn des Frischens übersteigt sie den Schmelzpunkt des Roheisens nicht erheblich, während gegen Ende des Prozesses die Temperatur über dem Schmelzpunkt des reinen Eisens liegen muß. Bei dem TALBOT-Verfahren herrscht während des ganzen Prozesses eine hohe Temperatur, was in folgender Weise ermöglicht wird: Das Fassungsvermögen des Herdofens wird derart vergrößert, daß er mehrere Chargen aufnehmen kann. Der gesamte Inhalt wird heruntergefrischt und ein Teil (z. B. $\frac{1}{4}$) abgegossen, desoxydiert und weiter verarbeitet. In den zurückbleibenden oxydierten Sumpf kommt frisches Roheisen, welches sofort energisch in Reaktion tritt. Wieder wird die gesamte Eisenmenge fertiggefrischt, ein Teil abgegossen und durch frisches Roheisen ersetzt. Die Desoxydation des abgegossenen Teiles erfolgt in der Pfanne. Zur Durchführung dieses Prozesses bedarf es kippbarer MARTIN-Öfen (vgl. S. 447), damit die verbrauchte Schlacke sowie ein Teil des Metalls nach Belieben abgegossen werden können. In Tabelle 26 ist nach Versuchen von PETERSEN ein Beispiel für den metallurgischen Verlauf des TALBOT-Prozesses wiedergegeben.

Tabelle 26. Beispiel für den metallurgischen Verlauf des TALBOT-Verfahrens.

Zeit	Analysen des Metalls in %					Analysen der Schlacke in %							Einsätze und Zusätze	Bemerkungen
	C	P	Mn	Si	S	FeO	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	SiO ₂		
115	0,120	0,022	0,160	0,020	0,025	17,18	4,08	50,86	3,85	9,31	0,510	7,78	{ 2640 kg Kalk, 7100 kg Gellivara-Erz, 2540 kg Purple ore, 22000 kg flüssiges Roheisen 10000 kg flüssiges Roheisen 2000 kg Kalk, 3000 kg Gellivara-Erz Um 215 24000 kg flüssiges Roheisen; um 235 750 kg Manganzert; um 255 875 kg Kalk; um 300 1000 kg Gelli- vara-Erz und 500 kg Purple ore Um 345 425 kg Kalk " 425 850 " "	100 t Metall im Ofen, 14 t Schlacke abge- gossen
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
125	4,100	1,780	0,850	0,775	0,112	—	—	—	—	—	—	—		
150	4,150	1,790	0,930	0,750	0,105	—	—	—	—	—	—	—		
215	0,180	0,020	0,124	0,023	0,048	18,64	3,88	48,85	3,70	9,95	0,521	9,02		
215—225	4,000	1,770	0,930	0,775	0,080	—	—	—	—	—	—	—	Eine Schnellanalyse ergab 0,33 % C, 0,05 % S, 0,04 % P.	
310	0,270	0,022	0,173	0,016	0,041	16,93	3,49	50,90	4,02	8,84	0,548	7,91		
400	0,200	0,037	0,235	0,022	0,055	13,34	4,65	51,29	3,91	10,93	0,560	9,98		
430	0,170	0,031	0,210	0,015	0,026	13,35	4,20	50,44	4,13	10,72	0,591	10,02		
435—443	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
445	0,160	0,033	0,235	0,014	0,025	13,22	3,51	50,61	4,00	10,53	0,582	10,00	55 600 kg in Pflanne abgestochen mit 387,5 kg Ferroman- gan (80 %) + 75 kg Ferrosilicium (50 %) + 12,5 kg Antirazit (88 % C). (Fertig- proben s. neben- stehend.) Nach Abgießen von 12 t Schlacke blieb nebenstehendes Bad zurück.	

b) Das saure SIEMENS-MARTIN-Verfahren.

Wenn bei der Stahlherstellung im Herdofen keine Entphosphorung verlangt wird, kann auf saurem Herd gearbeitet werden. Dieses Verfahren findet sich häufig in denjenigen Betrieben, in denen der erzeugte Stahl zu Stahlformguß verarbeitet wird.

Beispiel. In Tabelle 27 sowie Abb. 208 ist ein Beispiel nach unveröffentlichten Versuchen von FRINGS wiedergegeben.

Der Verlauf der Kurven läßt erkennen, daß nach beendigem Einschmelzen des Einsatzes der Kohlenstoff gleichmäßig verbrennt bis zu der gewünschten Höhe, während Mangan und Silicium nicht wesentlich unter 0,1% gelangen.

Infolge des höheren Siliciumgehalts im Metallbad ist es leichter, den sauren Stahl frei von Gasblasen zu halten, als den basischen.

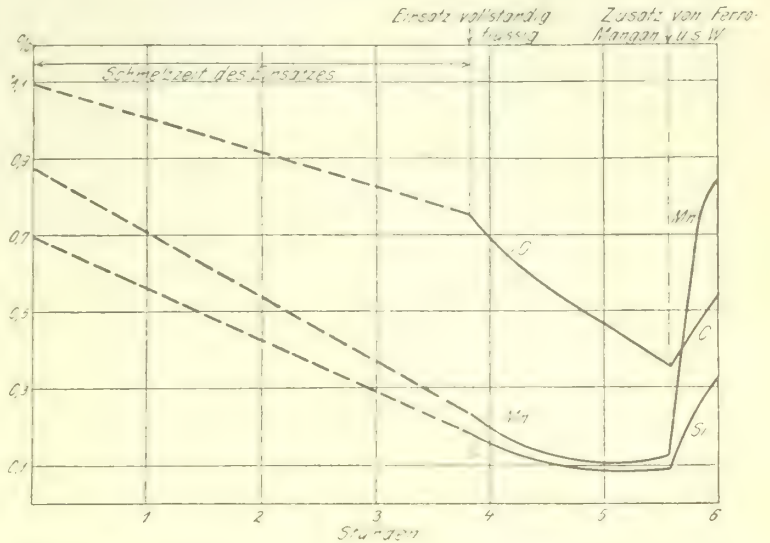


Abb. 208. Beispiel für den metallurgischen Verlauf des sauren SIEMENS-MARTIN-Verfahrens (FRINGS).

Tabelle 27. Beispiel für den metallurgischen Verlauf des sauren SIEMENS-MARTIN-Verfahrens

Einsatz = Hämatit (C 4,2%, Si 2,44%, Mn 1,37%)	950 kg	Zusatz von: Spiegeleisen (C 4,5%, Mn 11,6%)	300 kg
Stahlformgußabfälle (C 0,36%, Si 0,4%, Mn 0,5%)	2150 "	Ferrosilicium (C 4,7%, Mn 78,3%)	70 "
Blechschröt	1300 "	Ferromangan (Si 12,5%)	60 "
Rohrschröt	400 "		
	4800 kg		

Zeit nach Beginn des Chargierens	Zusammensetzung des Metallbades					Zusammensetzung der Schlacke		
	C	Si	Mn	P	S	FeO	MnO	SiO ₂
—	1,10	0,70	0,88	0,075	0,048	Berechnete mittlere Zusammensetzung des Einsatzes		
3h 50'	0,75	0,18	0,23	0,078	0,076	30,9	10,5	54,6
4h 10'	0,63	0,12	0,16	0,078	0,076	31,3	10,3	54,3
4h 30'	0,55	0,10	0,13	0,079	0,075	30,4	9,6	55,3
4h 50'	0,51	0,09	0,10	0,078	0,075	28,6	9,5	57,0
5h 10'	0,44	0,08	0,10	0,079	0,079	27,2	9,3	57,3
5h 35'	0,35	0,09	0,12	0,079	0,083	29,5	8,9	57,2
5h 40'	0,38	0,14	0,33	0,078	0,084	29,0	8,9	57,1
5h 50'	0,48	0,25	0,75	0,079	0,075	26,3	11,0	57,6
6h 00'	0,53	0,32	0,85	0,079	0,071	24,5	13,8	56,6

3. Betrieb und Leistungen.

Den Mittelpunkt einer SIEMENS-MARTIN-Werksanlage (Abb. 209) bildet der Schmelzofen A mit seinen Kammern B, der bei dem hier abgebildeten Beispiel mit Generatorgas betrieben wird. Zur Erzeugung des Gases dienen die Gaserzeuger M, die in einer von dem Ofenhaus getrennten Halle untergebracht sind, damit die Arbeiten in der Ofen- und Gießhalle nicht durch den staubigen Betrieb der Gaserzeuger beeinträchtigt werden. In der Gaserzeugerhalle, die meist

parallel zur Ofenhalle angeordnet ist, werden die in Waggonen ankommenden Kohlen in eine Grube *L* entladen und von hier aus durch einen Selbstgreiferkran *S* in die Blechbunker *T* gefördert, die sich über den einzelnen Generatoren befinden und genü-

gend Raum für eine Tagesfüllung bieten. Durch Klappschnauzen erfolgt das Füllen der Kohlenrichter, deren Inhalt durch Senken des Verschlußkonus in den Schacht entleert wird. Die Asche, welche kontinuierlich über den Rand der Drehschüssel abgeworfen wird, fällt auf ein Transportband und wird in eine (punktirt gezeichnete) Grube gestürzt, aus der sie der Selbstgreifer herausnimmt und in Eisenbahnwagen entleert. Das Gas der Gaserzeuger, welches für mehrere in einer Achse liegende Öfen bestimmt ist, wird in einem ober- oder unterirdischen Kanal *N* gesammelt und durch kleinere Kanäle *O* auf die einzelnen Öfen verteilt.

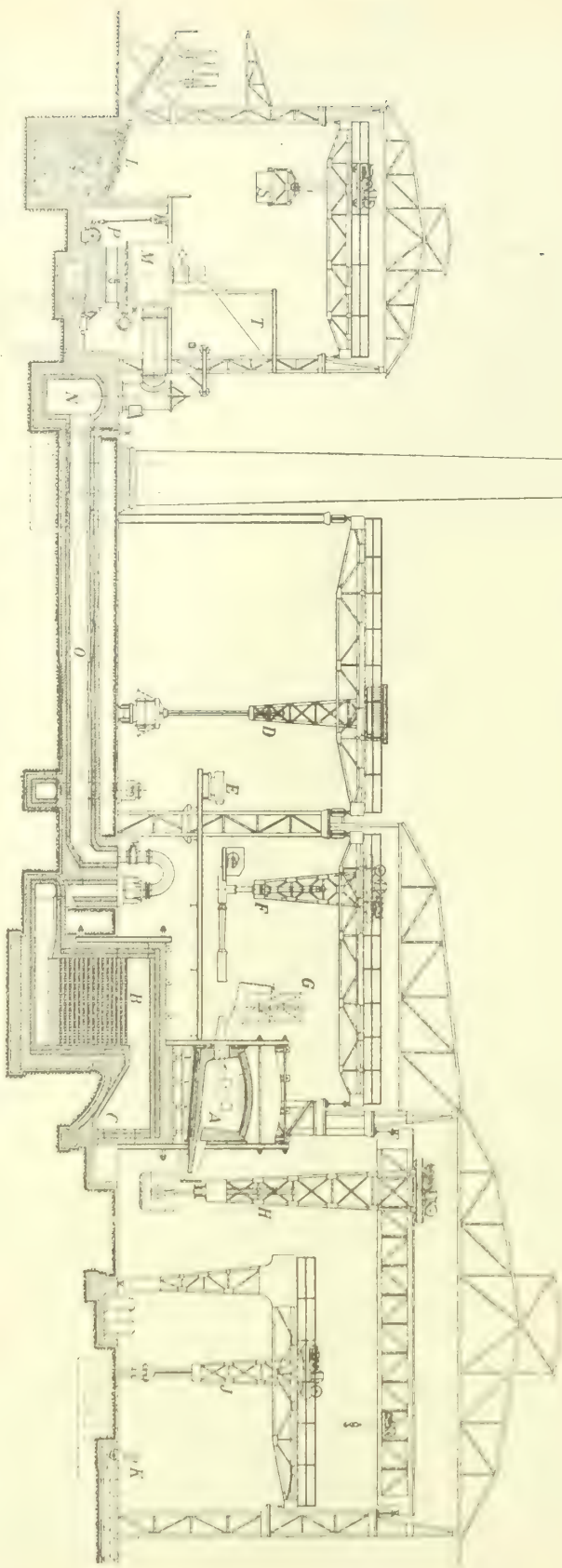


Abb. 209. Gesamtanlage eines SIEMENS-MARTIN-Stahlwerks.

A Ofen
B Heizkammer
C Schmelzkessel
D Mühlentransportkran

E Schmelzmühle
F Chargierkran
G Chargierkranstellung
H Stahlgießkran

I Stripperkran
K Rollgang des Walzwerks
L Kohlenstapel
M Gaserzeuger

N, O Hauptgasleitung
P Entschlackungsvorrichtung des Gaserzeugers
S Transportkran für Kohle
T Behälter für Generatorkohle

Zweckmäßig ist es, jeden Ofen durch 2–3 Generatoren getrennt zu beheizen, damit Ungleichmäßigkeiten, Reinigungsarbeiten u. dgl. an einem Ofen und seinen Kanälen nicht auch den Betrieb der anderen Öfen stören. Durch Verbindungsleitungen kann trotzdem die Möglichkeit vorgesehen werden, das Gas eines Ofens zu einem zweiten hinüberzuleiten. Ein Ofen von 15–30 *t* Fassung vermag in 24 Stunden 4–6 Chargen zu verarbeiten, was einer Tagesleistung von 100–130 *t* entspricht. In kippbaren Öfen werden bis zu 300 *t* täglich verarbeitet. Der Brennstoffverbrauch ist bedingt durch die Zusammensetzung und Art des Brennstoffs, das Erzeugnis und die Ofenkonstruktion und beträgt 20–30 % vom Einsatz. Nachdem die Charge beendet ist, wird sie in die Gießpfanne abgestochen und von dem Gießkran *H* über die Gußform gefahren. Das Verfahren beim Gießen ist das gleiche wie im Thomaswerk. Bei der hier skizzierten Anlage erfolgt das Strippen durch einen Halbportalkran *J*, der den Vorteil bietet, unter dem Gießkran wegfahren zu können, ohne dessen Arbeiten an den Öfen zu hindern. In größeren Anlagen sind auch 2 Laufkräne übereinander angeordnet, von denen jeder als Gieß- oder Hilfskran benutzt werden kann.

Der Platz zwischen der Gaserzeugerhalle und den Öfen ist in der Regel für die Lagerung des Schrots vorgesehen, der entweder von Hand oder mit Magnetkranen entladen und zwischen den Gleisen gestapelt wird. Hier werden die Mulden *E* gefüllt, von dem Muldenkran *D* gefaßt und auf einen Vorbau der Ofenhalle abgestellt. Der Chargierkran *F*, der um 360° drehbar ist, nimmt die Mulden nach Bedarf weg, führt sie durch die geöffnete Beschickungstür in den Ofen ein (punktiert gezeichnet) und kippt sie um. Um ein häufiges Öffnen der Türen und eine dadurch bewirkte Abkühlung des Ofeninnern zu vermeiden, sucht man das Ladegewicht einer Mulde möglichst groß zu machen. Von Kernschrot, Träger-, Schienenenden und dgl. faßt eine Mulde 2000–3000 *kg*, sperrige Stücke dagegen, Drahtabfälle, Drehspäne, Alteisen, nehmen ein so großes Volumen ein, daß dieselbe Mulde nur einige 100 *kg* aufnehmen kann. Um diesem Übelstand abzuhelpen, werden neuerdings Schrotpaketierpressen (System LOHR) mit elektrischem Antrieb aufgestellt, die in der Lage sind, ca. 70 *t* Schrot in einer Schicht in Pakete zusammenzupressen, die der Muldengröße entsprechen.

4. *Erzeugnisse.* Nach den SIEMENS-MARTIN-Verfahren lassen sich alle Stahlsorten herstellen, da Zusätze zwecks Erreichung einer bestimmten Zusammensetzung nach Belieben gegeben werden können. In dieser Hinsicht sind die SIEMENS-MARTIN-Verfahren den Windfrischverfahren überlegen, bei denen infolge des Wegfalls einer besonderen Beheizung des fertigen Bades die Möglichkeit nicht gegeben ist, das gleichmäßige Lösen größerer Mengen von Zusätzen abzuwarten. Die Frage nach dem Unterschied zwischen dem auf basischem oder auf saurem Herd hergestellten Stahl ist noch nicht gelöst. Für viele Verwendungszwecke zieht man sauren Stahl vor. Daß es leichter ist, aus saurem Stahl dichte Gußstücke zu erzielen, wurde bereits erwähnt. Die SIEMENS-MARTIN-Schlacken sind in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden, je nach dem Verfahren, bei welchem sie gefallen sind. Endschlacken (d. s. solche, die gegen Ende des Frischvorgangs vorhanden sind) pflegen eisenreich genug zu sein, um im Hochofen Verwendung finden zu können. In besonderen Fällen, z. B. beim HOESCH-Prozeß, ist die Vorschlacke phosphorreich genug, um zur Herstellung von Phosphatmehl zu dienen.

5. *Berechnungen.* Um eine Übersicht über die Verteilung der Stoffe und Wärmemengen zu geben, sei eine Stoff- und Wärmebilanz des HOESCH-Verfahrens nach den Untersuchungen von SPRINGORUM (Mitt. eis. Aachen 4, 69) wiedergegeben.

Die zahlenmäßigen Grundlagen für die Berechnungen wie Einsätze, Zuschläge sowie Erzeugnisse sind in den Tabellen 28—34 zusammengestellt.

Bezüglich des allgemeinen Verfahrens zur Berechnung der Metallgewichte in den einzelnen Perioden sei auf die Windfrischverfahren verwiesen.

Stoffbilanz. Bei den Bädern der Vorofenperiode diente der Eisen- und Phosphorgehalt als Grundlage. Mit ihrer Hilfe lassen sich 2 Gleichungen mit Bad- und Schlackengewicht als Unbekannten aufstellen. Bezeichnet man das Gewicht des Metallbades mit x und ist nach der Analyse der Fe -Gehalt des Bades gleich 97,32%, so sind im Bad $\frac{97,32}{100} \cdot x$ kg Fe enthalten. Bezeichnet man das Gewicht der Schlacke mit y und ist nach der Analyse der Fe -Gehalt der Schlacke gleich 8,01%, so wird die Schlacke $\frac{8,01}{100} \cdot y$ kg Fe enthalten. Die Summe des Fe -Gehalts von Bad und Schlacke muß gleich dem Fe -Gehalt des Einsatzes sein. Hieraus ergeben sich die Gleichungen 1 und 2:

$$\frac{97,32}{100} \cdot x + \frac{8,01}{100} \cdot y = 24387 \dots (1)$$

$$\frac{6,47}{100} \cdot x + \frac{9,93}{100} \cdot y = 526 \dots (2)$$

$$\text{hieraus } x = 24719, y = 4137.$$

Ebenso wurden dann die übrigen Bad- und Schlackengewichte der Vorofenperiode errechnet und aus ihnen wieder an Hand der Analyse die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandteile bestimmt. In der Fertigperiode wurden nicht mehr die Phosphoranalysen als Grundlage genommen, sondern es mußte auf Mangan und Eisen zurückgegriffen werden.

Bezeichnet x das Gewicht des Bades IV und ergibt die Analyse 99,14% Fe , so sind darin $\frac{99,14}{100} \cdot x$ kg Fe enthalten. Bedeutet y das Gewicht der Schlacke IV und ergibt die Analyse 15,35% Fe , so sind in der Schlacke $\frac{15,35}{100} \cdot y$ kg Fe enthalten. Die Summe der beiden Zahlen muß gleich dem Eisengehalt des Einsatzes sein. Hieraus ergibt sich Gleichung 1. Ergibt ferner die Analyse von Bad IV 0,29% Mn , so wird darin $\frac{0,29}{100} \cdot x$ kg Mn enthalten sein, und ergibt die Analyse von Schlacke IV 10,46% Mn , so befinden sich in ihr $\frac{10,46}{100} \cdot y$ kg Mn . Die Summe dieser beiden Zahlen ist gleich dem Mangangehalt des Einsatzes, und somit haben wir die Gleichung 2.

$$\frac{99,14}{100} \cdot x + \frac{15,35}{100} \cdot y = 30668 \dots (1)$$

$$\frac{0,29}{100} \cdot x + \frac{10,46}{100} \cdot y = 311 \dots (2)$$

$$x = 30606, y = 2126.$$

Auf derselben Grundlage wurden dann die Berechnungen wie vorher für die Gewichtsmengen aller Phasen zu Ende gebracht.

Die Stoffbilanz eines im MARTIN-Ofen durchgeführten Prozesses würde nicht vollständig sein, wenn nicht auch genau die Luft- und Gasmengen der Generator- und Abgase festgestellt würden. Den Ausgangspunkt für die Berechnung der Gasmengen bilden die Abgase. Mittels des DE BRUYNschen Geschwindigkeitsmessers wurde die Geschwindigkeit der Abgase am Fuß der Esse bestimmt und dabei gleichzeitig die Temperatur an derselben Stelle mittels LE CHATELIERschen Pyrometers fortlaufend gemessen. Versuche ergaben, daß die Maximalgeschwindigkeit in der Mitte der Esse herrschte und daß die Durchschnittsgeschwindigkeit der Abgase 0,85% der gemessenen Maximalgeschwindigkeit betrug.

Der Essendurchmesser betrug 1265 mm. Die Berechnung des Volumens der Abgase wurde nun in der Weise angestellt, daß man die Durchschnittsgeschwindigkeit mit dem Essenquerschnitt und der Zeit multiplizierte und sie dann auf 0° und 760 mm Barometerstand reduzierte.

Die Rechnung geschah folgendermaßen: Der Kohlenstoffgehalt der Abgase während der einzelnen Zeitintervalle, vermindert um den aus dem Metallbad entfernten Kohlenstoff, ergibt den durch die Generatorgase zugeführten Kohlenstoff und damit an Hand der Analyse das Volumen des Generatorgases. Ebenso wurde das Volumen der Verbrennungsluft aus den Abgasen bestimmt; hier bildete der Stickstoff die Grundlage. Der Stickstoffgehalt der Abgase, vermindert um den Stickstoffgehalt der Generatorgase, ergibt den durch die Verbrennungsluft zugeführten Stickstoff und damit das Volumen der Verbrennungsluft.

An Hand der Tabellen 28, 31, 32 läßt sich die Verteilung der Stoffe in jedem Zeitpunkt des Prozesses ohne weiteres erkennen. Die Gewichtsmenge des Bades zeigt selbstverständlich zu Beginn der beiden Perioden die bedeutendsten Steigerungen, da hier die großen Mengen des aus

dem Bad reduzierten Eisens in das Bad eintreten. Bei der Vorperiode dauert dieser Vorgang etwa $1\frac{1}{4}$ Stunden. Dann hält sich das Gewicht, von kleinen Schwankungen abgesehen, bis zum Schluß der Vorperiode auf gleicher Höhe. Bei der Fertigperiode tritt zu Beginn, innerhalb der ersten Stunde, eine sehr starke Gewichtszunahme auf, da hier außer dem Fe der Erze auch der zugesetzte Schrot im Bad gelöst wird. Nachdem der Höhepunkt erreicht ist, findet zeitweise infolge Verbrennens von Eisen und der Fremdkörper eine kleine Abnahme des Badgewichts statt.

Bei der ersten Probenahme, $1\frac{1}{2}$ Stunden nach Beginn des Prozesses, ist die Hauptmenge der Schlacke mit 4137 kg schon gebildet. Das Schlackengewicht nimmt dann ziemlich gleichmäßig bis zum Ende der Vorperiode zu und beträgt hier 4799 kg . In der zweiten Periode ist die Schlackenbildung bei der ersten Probenahme noch erheblich weniger weit vorgeschritten. Es sind nach einer Stunde erst 2125 kg Schlacke vorhanden. Dann findet eine sehr schnelle Zunahme statt. Das Schlackengewicht steigt im Laufe von 40 Minuten auf 3367 kg . Nach einer geringen Verzögerung erreicht die Schlacke dann infolge Kalkzusatzes ein Gewicht von 4214 kg am Ende der Fertigperiode. Die Gewichtsverschiebungen der Fremdkörper des Roheisens regeln sich nach den bereits früher ausführlich erörterten metallurgischen Vorgängen. Die übrigen Bestandteile der Schlacke, die aus dem Ofenfutter herrühren, wie Al_2O_3 und MgO , haben nur geringe Bedeutung. Die im Bad gelöste Menge steigt naturgemäß mit den wachsenden Temperaturen gegen Ende der einzelnen Perioden. Es sind in der Vorschlacke $4\% MgO = 191\text{ kg}$ und $1,6\% Al_2O_3 = 76\text{ kg}$ und in der Fertigschlacke $5,92\% MgO = 248\text{ kg}$ und $1,9\% Al_2O_3 = 80\text{ kg}$ enthalten.

Wärmebilanz. Als Grundlage für die Wärmebilanz dient die Stoffbilanz, auf der fußend zunächst die gesamte Wärmeeinnahme und -abgabe für die einzelnen Intervalle berechnet wurden. In den Tabellen 33 und 34 sind die Werte wiedergegeben. Die spezifische Wärme des Generatorgases wurde aus den spezifischen Wärmen der einzelnen Bestandteile berechnet. Die durch den Wasserdampf (39 g im cbm) zugeführte Wärme muß hierbei addiert werden. Die Berechnung der Generatorgase erfolgte nach folgender Gleichung: $W = c \cdot v \cdot t$, wobei c = spezifische Wärme bei konstantem Druck für 1 cbm , t = Temperatur, v = Vol. bei 0° und 760 mm Barometerstand bedeutet. Die Temperatur der Generatorgase hinter dem Ventil beträgt durchschnittlich 850° ; sie geht einmal kurz vor dem Ende der Charge auf 800° herunter, nachdem sie ihren höchsten Punkt um 41° mit 870° erreicht hat. Die Abgase zeigen viel größere Schwankungen. Sie steigen 2mal , um 124° und dann wieder um 31° , auf 960° . Es sind dies die Zeitpunkte der lebhaftesten Reaktionen in beiden Perioden. Ihren tiefsten Punkt erreicht die Temperatur der Abgase am Ende beider Perioden mit 630° . Die durch Verbrennen der Gase erzeugte Wärme erhalten wir durch Multiplikation der Anzahl der cbm mit dem Heizwert. Die vom Roheisen mitgebrachte Wärme ergibt sich durch Multiplikation des Wärmehalts mit dem Gewicht in kg . Die durch die Oxydation der Fremdkörper entwickelten Wärmemengen wurden für die einzelnen Intervalle auf Grund der Stoffbilanz berechnet. Es verbrannten z. B. im ersten Intervall von 1215 bis 130 $74,5\text{ kg Si zu SiO}_2$. Bei der Verbrennung von 1 kg Si zu SiO_2 wird eine Wärmemenge von 7830 W. E. frei; das macht in diesem Fall $74,5 \cdot 7830 = 583335\text{ W. E.}$ Ebenso verbrannten in demselben Intervall 294 kg C zu CO_2 . Die Verbrennungswärme des C zu CO_2 beträgt 8080 W. E. , also haben wir $294 \cdot 8080 = 2375520\text{ W. E.}$ Es wurde die Verbrennung zu CO_2 berücksichtigt, obwohl die ursprüngliche Reaktion nach der Formel



vor sich geht. Da das CO jedoch, sobald es an der Oberfläche des Bades austritt, zu CO_2 verbrennt, kommt die hierdurch entwickelte Wärme dem Prozeß zugute und muß daher in Rechnung gesetzt werden. In entsprechender Weise wurde die durch die Verbrennung der übrigen Bestandteile erzeugte Wärme ermittelt.

Diesen Wärmeeinnahmen stehen als Wärmeabgabe die Wärmemengen gegenüber, die durch die Abgase, die Schlacke und den Stahl mitgeführt und die zu Reduktionsvorgängen verbraucht worden sind. Sodann sind die Strahlungsverluste zu berücksichtigen. Die durch die Abgase fortgeführte Wärmemenge errechnet sich genau wie die durch die Generatorgase bei der Wärmeeinnahme zugeführte Wärme; sie wurde aus den oben angegebenen Wärmehalten und dem Gewicht bestimmt. Bei der Berechnung der für die verschiedenen Reduktionsvorgänge notwendigen Wärmemengen war darauf zu achten, daß von den 2300 kg Eisen , die im ersten Intervall reduziert werden, $2026\text{ kg aus Fe}_3\text{O}_4$ und der Rest aus FeO reduziert angenommen werden müssen. Zur Reduktion von $1\text{ kg Fe}_3\text{O}_4$ sind 1650 W. E. und von 1 kg FeO sind 1350 W. E. nötig. Die Strahlungsverluste wurden nach Addition sämtlicher Wärmeausgaben aus der Differenz zwischen diesen und den Wärmeeinnahmen ermittelt.

Die Wärmebilanz schließt in Einnahme und Ausgabe ab mit einer Wärmemenge von 66893673 W. E. Die Hauptmenge der Wärmeeinnahme entfällt auf die Wärme, die durch Verbrennung der Gase erzeugt wird. Sie beträgt 62% der Gesamtwärme. Dazu kommt noch die durch die Gase mitgebrachte Wärme mit 13% und die durch Verbrennungsluft, Erz, Kalk und Schrot mitgebrachte Wärme mit $0,6 - 0,2 = 0,8\%$, so daß auf die zugeführte Wärme allein $75,6\%$ kommen. Demgegenüber steht die Wärmemenge, die das Roheisen mitgebracht hat, mit $8,5\%$ und die durch intermolekulare Verbrennung erzeugte Wärme mit $15,7\%$.

Bei der Wärmeabgabe fallen die ungeheuren Verluste durch Strahlung mit 40% ins Auge. Sie beweisen im Verein mit den $28,75\%$ durch die Abgase fortgeführter Wärme von neuem, wie gering der thermische Wirkungsgrad des MARTIN-Ofens ist. Von der gesamten erzeugten Wärme gehen $68,75\%$ ungenutzt verloren, und nur $31,25\%$ kommen dem eigentlichen Prozeß zugute. Hiervon entfallen wieder 16% auf die Erwärmung des Stahles und 7% auf die der Schlacke. Die verbleibenden $8,25\%$ stehen für metallurgische Vorgänge zur Verfügung, u. zw. wird die Hauptmenge mit 8% zur Reduktion von Eisen aus den Erzen verbraucht.

Tabelle 28. Einsätze und Zusätze.

	Gesamtgewicht kg	Fe		P		Mn		C		Si bzw. SiO_2		CaO		Al_2O_3		MgO		S	
		%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
Roheisen	23281	93,45	21756	1,86	433	0,96	224	3,28	764	0,32	74,5	—	1,646	1,0	19	2,31	43	0,132	31
Kalk	1880	0,98	18	—	—	—	—	—	—	87,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwedisches Erz . .	3440	58,92	2026	2,55	88	0,20	7	—	—	7,6	—	261	0,9	30	0,72	25	—	—	—
Walzsinter	770	76,31	587	0,73	5	0,40	3	—	—	0,97	7	1	0,19	1	0,50	4	—	—	—
I. Vorperiode.																			
II. Fertigperiode.																			
a) Einsätze.																			
Metall	24741	97,86	24212	0,26	63	0,34	82	1,46	361	—	—	—	—	—	—	—	—	0,082	20
Spa	2180	48,86	1065	0,04	1	9,56	208	—	—	10,3	225	—	4	2,64	58	3,54	77	—	3
Schrot	5412	99,46	5382	0,06	3	0,39	21	0,05	3	—	—	—	—	1	10	2,31	23	—	—
Kalk	1290	0,98	9	—	—	—	—	—	—	3,4	34	87,55	1129	—	—	—	—	—	—
b) Zusätze.																			
Wälzschlacke	105	76,31	80	0,73	1	0,4	—	—	—	0,97	1	0,14	—	0,19	—	0,5	—	—	—
Kalk	160	0,98	1	—	—	—	—	—	—	3,4	5	87,55	140	1,0	2	2,31	4	—	—
Kalk	206	0,98	2	—	—	—	—	—	—	3,4	7	87,55	180	1,0	2	2,31	5	—	—
Ferronangan	200	10,77	21	0,44	1	82,0	164	5,04	10	1,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 29. Luft- und Gas Mengen, reduziert auf 0° und 760 mm Barometerstand.

Tabelle 30. Zusammensetzung der Abgase.

Zeit	Generatortgas	Abgase	Verbrennungsluft	Bemerkungen	Zeit der Probenahme	Bezeichnung der Periode	Analysen der Abgase				
							CO ₂	O	CO	N	
1215–130	7954 cbm	17923 cbm	12923 cbm	Vorperiode	1115	Vorperiode	10,8	5,9	—	83,8	
130–145	1743 "	3920 "	2825 "		1210		15,2	2,2	—	82,0	
145–205	2616 "	5306 "	3592 "		1235		15,6	2,2	—	82,2	
205–350	9823 "	25713 "	14410 "	Fertigperiode	100		17,6	1,0	0,6	80,8	
350–410	2464 "	5227 "	3730 "		155		15,8	0,4	—	82,8	
410–430	2334 "	5227 "	3835 "		225		16,4	2,4	—	81,6	
430–445	1904 "	3979 "	2632 "		255		15,8	0,4	—	81,2	
445–505	2822 "	5385 "	3550 "		355		17,2	0,2	—	80,6	
505–510	694 "	1354 "	905 "		430		17,8	0,4	—	81,8	
510–515	711 "	1354 "	892 "		500		15,2	1,0	—	83,8	
Durchschnittsanalyse des Generatortgases:											
CO	24,5%	CO ₂	3,0%	H	9,2%	O	58,2%	N			
CH ₄	4,2%										
Heizwert = 1240 W. E.											
H ₂ O-Gehalt der Generatortgase = 39 g im cbm											
" " Abgase = 90 " " "											

Tabelle 31. Tabelle der Metallbäder.

Zeit	Bezeichnung des Bades	Gewicht des Bades kg	Fe		C		P		Mn		S	
			%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
1215	Roheisen	23 281	93,45	21 756	3,28	764	1,86	433	0,96	224	0,132	31
130	Bad I	24 719	97,32	24 056	1,90	470	0,470	116	0,22	54	0,098	24
145	" II	24 720	97,66	24 142	1,65	408	0,370	91	0,22	54	0,098	24
205	" III	24 741	97,86	24 212	1,46	361	0,260	63	0,34	82	0,082	20
350	" IV	30 606	99,14	30 343	0,385	118	0,090	28	0,29	89	0,100	31
410	" V	30 526	99,42	30 351	0,205	63	0,050	15	0,23	70	0,089	27
430	" VI	30 399	99,51	30 251	0,090	27	0,045	14	0,26	79	0,090	27
445	" VII	30 505	99,55	30 367	0,075	23	0,035	11	0,26	79	0,080	24
505	" VIII	30 428	99,56	30 293	0,058	18	0,035	11	0,27	82	0,078	24
510	" IX	30 335	99,60	30 213	0,045	14	0,030	9	0,25	76	0,077	23
515	" X	30 408	99,34	30 208	0,080	24	0,040	12	0,47	143	0,067	20

Tabelle 32. Tabelle der Schlacken.

Zeit	Bezeichnung der Schlacke	Gewicht der Schlacke kg	Fe		Mn		P		S		SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		MgO	
			%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
130	Schlacke I	4137	8,01	331	3,90	178	9,93	411	0,069	3	12,20	505	1,36	56	41,56	1719	4,32	178
145	" II	4466	5,52	247	3,85	179	9,73	435	0,124	6	11,80	526	1,38	62	45,48	2031	4,00	179
205	" III	4799	3,65	175	3,05	149	9,62	462	0,138	7	11,40	547	1,60	76	48,86	2144	4,00	191
350	" IV	2125	15,35	326	10,46	222	2,50	53	0,110	2	14,20	302	3,17	67	33,64	715	6,92	147
410	" V	2570	12,33	317	9,37	241	2,68	64	0,165	4	15,40	396	3,00	77	35,78	920	6,70	170
430	" VI	3367	12,37	416	6,89	232	2,20	74	0,289	10	13,20	445	2,32	78	43,88	1478	6,00	202
445	" VII	3451	11,04	381	7,90	234	2,21	77	0,206	7	14,20	490	2,21	76	43,79	1511	6,10	210
505	" VIII	3594	12,68	455	6,45	232	2,22	80	0,275	10	14,00	503	2,20	77	45,30	1628	5,90	212
510	" IX	3976	13,44	535	5,99	238	2,09	82	0,316	13	13,10	520	2,00	79	46,19	1836	6,12	242
515	" X	4214	13,31	560	7,95	335	2,00	84	0,344	14	12,40	522	1,90	80	46,28	1950	5,92	248

Tabelle 33. Wärmeeinnahme in W. E.

Zeit	Von den Gasen mitgeführte Wärme	Durch Verbrennung der Gase erzeugte Wärme	Vom Rohisen mitgeführte Wärme (246 W. E. pro 1 kg)	Von der Ver- brennungsluft mitgeführte Wärme	Von Erz, Kalk und Schrott mitgeführte Wärme	Durch Verbrennung von Si erzeugte Wärme	Durch Verbrennung von P erzeugte Wärme	Durch Verbrennung von C erzeugte Wärme	Durch Verbrennung von Mn erzeugte Wärme	Durch Ver- brennung von Fe erzeugte Wärme	Durch Ver- brennung von S erzeugte Wärme	Summe
1215 - 130	2 266 922	9 862 960	5 750 407	38 769	12 180	583 335	1 871 200	2 375 520	294 100	—	15 400	23 070 793
130 - 145	496 780	2 161 320	—	8 475	—	—	147 500	500 960	—	—	—	3 315 035
145 - 205	745 584	3 243 840	—	10 776	—	—	165 200	379 760	—	—	8 500	4 553 960
205 - 350	2 799 643	12 180 520	—	43 230	17 764	—	224 200	1 987 680	24 220	—	—	17 277 257
350 - 410	702 840	3 055 360	—	11 190	—	—	170 700	484 400	32 870	—	8 500	4 472 162
410 - 430	665 210	2 894 160	—	11 505	—	—	5 100	290 850	—	—	25 650	3 802 505
430 - 445	546 452	2 472 560	—	7 896	—	—	17 700	323 200	—	—	6 000	3 374 408
445 - 505	756 312	3 499 280	—	10 650	—	—	—	40 400	—	—	—	4 406 541
505 - 510	188 750	860 560	—	2 715	—	—	17 700	32 320	10 380	108 000	2 200	1 242 631
510 - 515	195 906	881 640	—	2 676	—	—	—	—	167 810	33 750	6 000	1 288 882
Summe	9 364 405	41 112 200	5 750 407	147 882	29 944	583 335	2 625 300	6 415 120	529 380	267 300	48 400	60 893 675

Eisen.

Tabelle 34. Wärmeabgabe in W. E.

Zeit	Strahlungsverluste	Von den Abgasen fortgeführte Wärme	Vom Stahl mitgeführte Wärme	Von der Schlacke mitgeführte Wärme	Zur Reduktion von Fe verbrauchte Wärme	Zur Reduktion von Mn verbrauchte Wärme	Zur Reduktion von P verbrauchte Wärme	Zur Reduktion von S verbrauchte Wärme	Summe
1215 - 130	6 489 678	5 084 724	—	—	3 712 800	—	—	—	15 287 202
130 - 145	1 297 936	968 208	—	—	103 950	—	—	—	2 370 094
145 - 205	1 730 581	1 322 763	—	2 332 314	97 500	48 440	—	—	5 531 508
205 - 350	9 085 550	7 045 327	—	—	1 332 000	—	—	—	17 462 877
350 - 410	1 730 581	1 452 100	—	—	18 000	—	—	—	3 218 281
410 - 430	1 297 937	1 314 967	—	—	—	15 570	—	—	3 061 118
430 - 445	1 297 937	897 032	—	—	—	—	—	—	2 351 500
445 - 505	1 730 581	1 207 497	—	—	—	5 190	—	—	2 943 208
505 - 510	432 045	300 330	—	—	—	—	—	—	732 975
510 - 515	432 645	301 926	10 693 632	2 494 688	—	—	—	—	13 934 691
Summe	25 958 715	19 894 874	10 693 632	4 827 002	5 420 850	69 200	11 800	17 600	60 893 673

5. Das Tiegelschmelzverfahren.

Geschichtliches. Bis zum Jahre 1740 wurde alles schmiedbare Eisen ausschließlich mittels des Frischfeuerverfahrens (vgl. S. 370) hergestellt, wobei die Temperatur nicht hoch genug war, um das Erzeugnis im flüssigen Zustand zu erhalten. Die Folge davon war, daß das Erzeugnis mit Schlackeneinschlüssen durchsetzt war, die das Metall in Form gestreckter Fäden durchzogen. Wurde der Stahl nun zu Gegenständen von geringem Querschnitt verarbeitet, so machten sich diese Einschlüsse umso unangenehmer bemerkbar, als ihre Wirkungen erst fühlbar wurden, nachdem schon viel Arbeit und Kosten aufgewendet waren. Derartige Mißerfolge bei der Herstellung feiner Uhriedern brachten den Uhrmacher BENJAMIN HUNTSMAN aus Sheffield auf den Gedanken, den Frischfeuerstahl dadurch von seinen Verunreinigungen zu befreien, daß er ihn in alseitig geschlossenen Gefäßen (Tiegeln) umschmolz und so eine Trennung des spezifisch schwereren Eisens von der leichteren Schlacke bewirkte. Die Hauptschwierigkeit bestand in der Herstellung genügend feuerfester Tiegel; indessen waren bereits gegen Ende der Sechzigerjahre des 18. Jahrhunderts in der Umgebung von Sheffield eine Anzahl von Tiegelschmelzwerken in Betrieb. Da von diesen das Verfahren sorgfältig geheimgehalten wurde, war England lange Zeit alleiniger Erzeuger von Tiegelstahl. Erst ein halbes Jahrhundert später wurde durch FRIEDRICH KRUPP in Essen die Tiegelstahlerzeugung in Deutschland eingeführt und bald in einem wichtigen Punkt verbessert. Auf den englischen Werken wurde nämlich der Inhalt nur je eines Tiegels zu einem Block gegossen und verarbeitet. Da höchstens 40 kg in einem Tiegel geschmolzen werden konnten, waren die einzelnen Schmiedestücke auf dieses Höchstgewicht begrenzt. Meist wurde der englische Stahl auch in erster Linie in Form von Stangen zur Herstellung von Werkzeugen benutzt. Die KRUPPSche Vervollkommenung des Tiegelstahlverfahrens bestand nun darin, daß der Inhalt vieler Tiegel vereinigt und zu einem großen Stahlblock gegossen wurde. Diese Erfindung ermöglichte die Herstellung schwerer Schmiedestücke, wie Geschützrohre u. dgl., und sicherte der deutschen Stahlindustrie einen wesentlichen Vorsprung. Nachdem 1851 die Bochumer Gußstahlfabrik aus geschmolzenem Stahl Forgingstücke herzustellen vermochte, war ein weiterer Schritt getan, der insbesondere für den Maschinenbau von erheblicher Bedeutung war, da es nunmehr möglich war, Maschinenteile von verwickelten Formen aus Stahl statt wie bisher aus Gußeisen herzustellen.

Öfen und Einrichtungen.

Die Tiegel. Die Tiegel werden in Anbetracht der großen Wichtigkeit einer sorgfältigen Fabrikation meistens von den Stahlwerken selbst hergestellt. Als Rohstoff dient in der Hauptsache feuerfester Ton und Graphit, ferner gebrannter Ton, Koks, Holzkohlen und Scherben alter Tiegel, die gemahlen, gesiebt und in dem gewünschten Verhältnis gemischt werden. Als Beispiel für die Mischung mögen folgende Angaben dienen, wobei zu beachten ist, daß es sich um Volumteile und nicht Gewichtsteile handelt.

	Graphit	Ton	Schamotte	Tiegelmehl	Koks	C-Gehalt der Mischung
I.	48	22	30	—	—	20—26 %
II.	41	30	23	—	6	26—30 %
III.	50	25	—	25	—	40—45 %

Der Graphit hat neben seiner Eigenschaft als Magermittel noch die Aufgabe, das Metallbad gegen die Einwirkung der oxydierenden Gase zu schützen, die den Tiegel umspülen und durch die Poren ins Innere dringen wollen. Früher wurden die Tiegel von Hand geformt, heute werden meistens Tiegelpressen angewendet. Damit die fertig geformten Tiegel nicht reißen, müssen sie langsam getrocknet und vor dem Einsetzen in dem Schmelzofen bis zur Rotglut (900—1000°) gebrannt werden. Die Tiegel, welche für einen Einsatz von 30—40 kg bemessen werden, sind nach 1—5 Schmelzungen unbrauchbar und werden als Magerungsmittel bei Herstellung von neuen Tiegeln wieder verwendet.

Die Öfen.

1. Koksöfen. In kleineren Anlagen, die mit 1, höchstens 3 Tiegeln arbeiten, werden diese in kleine Gebläseschachtöfen eingesetzt, die mit Koks angefüllt sind. Der mit einem Deckel versehene Tiegel ist vollständig von Koks umgeben und bedeckt.

2. Öfen mit Gasfeuerung. Die Erfindung des Regenerativsystems durch SIEMENS gab die Möglichkeit, das Tiegelstahlschmelzen im Flammofen durchzuführen,

da durch Vorwärmung von Gas und Luft höhere Temperaturen erzeugt werden können, als es mit einfachen Rostfeuerungen möglich war.

Wie bei dem MARTIN-Ofen sind die Tiegelstahlöfen mit 2 Brennern versehen, von denen der eine Gas und Luft, die in Wärmespeichern vorgewärmt worden sind, einführt, während der andere die verbrannten Gase einem zweiten Wärmespeicherpaar zuführt, das die überschüssige Wärme aufnimmt. Durch regelmäßigen Wechsel der Flammenrichtung wird eine gleichmäßige Beheizung aller Tiegel bewirkt. Die Tiegel

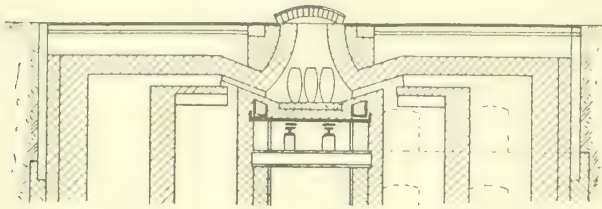


Abb. 210. Tiegelofen.

stehen auf einer Herdsohle, die entweder unterhalb oder oberhalb der Hüttenflur gelegen ist. Im ersteren Fall (Tieföfen) ist der Herdraum durch ein Gewölbe abgedeckt (Abb. 210), das beim Gießen abgehoben wird, damit die Tiegel mit Zangen gefaßt werden können. In der Regel

liegen 2–4 Kammern nebeneinander, von denen jede 6–12 Tiegel faßt.

Oberirdische Öfen sind ganz nach Art der MARTIN-Öfen gebaut. Sie sind in größeren Betrieben am Platz und fassen 40–120 Tiegel. Diese stehen auf einer feuerfesten Sohle aus Quarzsand, die mit einer dünnen Schicht aus Kokspulver bedeckt wird. Infolge der größeren Herdlänge ist die Wärmeausnutzung besser als bei den kurz gebauten Tieföfen. Neuerdings hat die Beheizung kleiner Tiegelöfen mit flüssigen Brennstoffen, insbesondere des bei der Kokerei als Nebenprodukt gewonnenen Teeröls, an Bedeutung gewonnen.

Betrieb und Leistungen. Nach beendetem Schmelzen nimmt man die Tiegel mit Hilfe von eisernen Zangen aus dem Ofen heraus und gießt sie entweder unmittelbar in die Formen oder vereinigt das Metall aller Tiegel zunächst in eine Gießpfanne, deren Inhalt in gleicher Weise, wie früher besprochen, in die Gießform entleert wird. In jedem Fall muß der Guß in ununterbrochenem Strom erfolgen, was nur mit einer großen Zahl von Arbeitern möglich ist, die in peinlichster Ordnung die gefüllten Tiegel zur Form tragen. Aus Tiegelstahl werden Blöcke bis zu 10 000 kg Einzelgewicht gegossen, die den Inhalt von mehr als 200 Tiegeln benötigen.

Metallurgisches.

Da bei dem Tiegelstahlschmelzen der Einsatz in einem allseitig möglichst geschlossenen, wenig zugänglichen Behälter geschmolzen wird, kann eine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung nicht erwartet werden. Insbesondere ist eine Entfernung der schädlichen Bestandteile Schwefel und Phosphor nicht möglich, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, bereits bei der Wahl des Einsatzes auf möglichst reines Material zu achten. Zur Erzeugung der besten Tiegelstahlorten galt von jeher ein Einsatz aus Frischfeuerstahl, der, wie dies bereits durch den Erfinder geschah, lediglich umgeschmolzen wurde. Dieser mußte also bereits den Kohlenstoffgehalt besitzen, der von dem umgeschmolzenen Stahl verlangt wurde. Infolge des rasch steigenden Preises des mit Holzkohlen erzeugten Frischfeuerstahls ersetzte man diesen ganz oder zum Teil durch den billigeren Puddelstahl. Zur Herstellung besonders harter, kohlenstoffreicher Stahlsorten genügt der Kohlenstoffgehalt der beiden genannten Stahlsorten nicht, und man benutzt daher in derartigen Fällen Zementstahl allein oder in Mischung mit den anderen Stahlsorten. Da der Preis aller dieser Stahlsorten sehr hoch ist, sucht man den Ein-

satz dadurch zu verbilligen, daß man an die Stelle des Schweißstahls Bessemer- oder Martinstahl setzt und zur Kohlhung schwedisches Roheisen von möglichst hohem Reinheitsgrad benutzt. Zur Erzeugung von Spezialstahl werden die entsprechenden Zusätze wie Nickel, Chrom, Wolfram u. dgl. gleichzeitig mit in die Tiegel eingesetzt. Vielfach fügt man eine gewisse Menge Braunstein zu, aus dem etwas Mangan in den Stahl übergeht.

Der metallurgische Verlauf des Tiegelstahlschmelzens ist, wenn auch keine wesentlichen Veränderungen des Tiegelgehalts zu erwarten sind, doch von einem gewissen Einfluß auf die Zusammensetzung des Enderzeugnisses. Während des Einschmelzens bildet sich eine eisenreiche Schlacke, die hauptsächlich durch den auf der Oberfläche des Einsatzes haftenden Rost und Hammerschlag sowie die Schlackeneinschlüsse im Metall selbst gebildet wird. Ist die Schmelzung beendet, so reagiert der Kohlenstoff des flüssigen Stahles mit der eisenreichen Schlacke unter Bildung von Kohlenoxyd, wodurch ein Aufwallen des Bades hervorgerufen wird. In dem Maße, wie die Schlacke ärmer an Eisen wird, nimmt die Kohlenoxydbildung ab, und der Stahl beruhigt sich. Mit den Tiegelwandungen findet insofern eine Umsetzung statt, als der flüssige Stahl Kohlenstoff aufnimmt und Kieselsäure reduziert. Je heißer der Stahl eingeschmolzen wird und je manganreicher er ist, umso mehr Kohlenstoff und Silicium wird von ihm aufgenommen.

Die Größe dieser Wirkungen erhellt aus folgenden Beispielen (LEDEBUR).

Tontiegel mit nur 5% Koksuzusatz, also etwa 4% Kohlenstoff (MÜLLER).

	C	Si	Mn
Schweißstahl vor dem Schmelzen	0,78	0,10	0,17
Daraus erhaltener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	0,70	0,14	0,12
Tiegelstahl	0,45	0,08	0,11
Derselbe nochmals geschmolzen	0,33	0,10	n. best.
Tiegelstahl	1,26	0,20	1,40
Derselbe, nochmals geschmolzen	1,03	0,48	0,83

Graphittiegel mit etwa 25% Kohlenstoff (LEDEBUR).

	C	Si	Mn
Schweißstahl vor dem Schmelzen	0,73	0,02	0,13
Daraus erhaltener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	0,75	0,08	0,18
Schweißstahl vor dem Schmelzen	0,94	0,10	0,26
Daraus erhaltener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	0,74	0,10	0,26

Englische Tiegel mit etwa 50% Kohlenstoff (MÜLLER).

	C	Si	Mn
Schweißstahl vor dem Schmelzen	1,12	0,02	0,18
Daraus erhaltener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	1,19	0,36	n. best.
" " " " 2maligem " "	1,27	0,63	0,22
Schweißstahl vor dem Schmelzen	0,05	0,02	0,08
Daraus erhaltener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	0,25	0,08	n. best.
" " " " 2maligem " "	0,39	0,39	0,10

Tiegel aus 5 T. Graphit und 1 T. Ton, also etwa 70% Kohlenstoff (MÜLLER).

	C	Si	Mn
Schweißstahl vor dem Schmelzen	0,91	0,03	0,21
Daraus erhaltener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	1,13	0,31	n. best.
" " " " 2maligem " "	1,45	0,62	0,19
Schweißstahl vor dem Schmelzen	0,04	Spur	0,11
Daraus erhaltener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	0,72	0,29	n. best.
" " " " 2maligem " "	0,67	0,62	0,09

Einfluß des Braunsteinzusatzes. Kohlenstoffgehalt der Tiegel etwa 40%.

	C	Mn	Si
Einsatz vor dem Schmelzen	0,91	0,14	0,05
Daraus erhaltener Stahl nach einmaligem Schmelzen mit Braunsteinzusatz	1,31	0,56	0,20
Desgleichen nach 2maligem Schmelzen mit Braunsteinzusatz	1,62	0,74	0,35

Erzeugnisse. Infolge der hohen Kosten bei der Herstellung des Tiegelstahls werden nur hochwertige Stahlqualitäten hergestellt, bei denen denn auch entsprechend hohe Anforderungen an die Reinheit gestellt werden.

Man pflegt in bezug auf schädliche Beimengungen folgende Forderungen zu stellen:

	P ‰	S ‰	Cu ‰	As ‰	Summe nicht über %
Für höchstwertige Qualität	0,015	0,015	0,015	—	0,05
" gute Qualität	0,022	0,022	0,03	—	0,08
" mittelwertige Qualität	0,035	0,032	0,05	0,008	0,135
" ordinäre Qualität	0,05	0,04	0,10	0,01	0,220

6. Das Elektrostahlverfahren.

Geschichtliches. Bald nachdem die thermischen Wirkungen des elektrischen Stromes bekannt geworden waren, tauchten Vorschläge auf, sie in der Metallurgie des Eisens zu verwerten. Seit im Jahre 1843 WALL vorgeschlagen hatte, Roheisen auf elektrischem Weg zu frischen, wurden in der Folge von verschiedenen Seiten, insbesondere auch von W. SIEMENS, erfolgreiche elektrothermische Schmelzversuche ausgeführt. Wenn diese Versuche keine industrielle Ausbeutung erfuhren, so lag dies hauptsächlich an der Unvollkommenheit der elektrischen Maschinen. Erst nachdem diese behoben waren, konnte es gelingen, wirtschaftlich verwendbare Elektrostahlverfahren auszuarbeiten. Dies gelang um die Jahrhundertwende fast gleichzeitig 3 Erfindern: STASSANO, HÉROULT und KJELLIN. Die beiden ersten benutzten Lichtbogenöfen, u. zw. STASSANO die indirekte, HÉROULT die direkte Lichtbogenheizung, KJELLIN Induktionsöfen.

Einrichtung der elektrischen Öfen.

STASSANO-Ofen. In Abb. 211 ist die Einrichtung des STASSANO-Ofens schematisch dargestellt. Das zu schmelzende Gut befindet sich in einem Herdraum, der von einem kuppelartigen Gewölbe bedeckt ist. Seitlich ragen je nach der Stromart 2 oder 3 Kohleelektroden ins Ofeninnere; die Erhitzung erfolgt durch die Strahlung des Lichtbogens, der sich zwischen den Elektroden bildet. Bei dieser Ofenart wird demnach der elektrische Strom nicht durch das Metallbad geleitet. Um im Ofeninnern eine möglichst neutrale Atmosphäre zu gewährleisten, werden die Elektroden durch gekühlte, elektrisch isolierte Stopfbüchsen eingeführt. Die Regelung des Abstandes der Elektroden voneinander erfolgt meist hydraulisch. Manche STASSANO-

Öfen sind um ihre schräggestellte Mittelachse drehbar eingerichtet, um eine gleichmäßige Mischung des geschmolzenen Metalls zu ermöglichen.

HÉROULT-Ofen. Im Gegensatz zum STASSANO-Ofen wird beim HÉROULT-Ofen der Strom durch das Metallbad selbst geleitet. Der Weg, den der Strom nimmt, ist in Abb. 212 durch einen Pfeil bezeichnet. Hiernach bilden sich zwischen den Elektroden und dem Metall- bzw. Schlackenbad 2 bzw. 3 Lichtbögen, je nach der Zahl der Elektroden. Bei den HÉROULT-Öfen werden die Elektroden durch Öffnungen im Ofendeckel senkrecht eingeführt. An der Eintrittsstelle befinden sich wassergekühlte Ringe, durch welche die Elektroden mit leichter Reibung gleiten können. Die Regelung ihres Abstandes vom Metallbad geschieht durch besondere, von Motoren angetriebene Winden. Die Einschaltung der Motoren erfolgt durch Regler (z. B. THURY-Regulatoren), die je nach der Spannung zwischen Bad und Elektroden den Motor in der einen oder andern Drehrichtung einschalten.

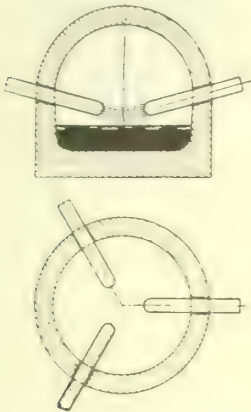


Abb. 211.
STASSANO-Ofen.

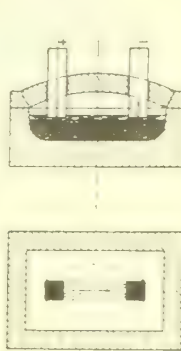


Abb. 212.
HÉROULT-Ofen.

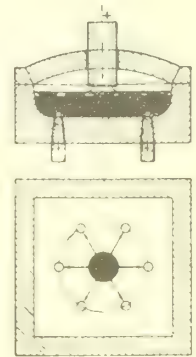


Abb. 213.
GIROD-Ofen.

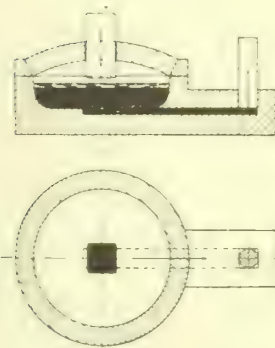


Abb. 214. CHAPLET-Ofen.

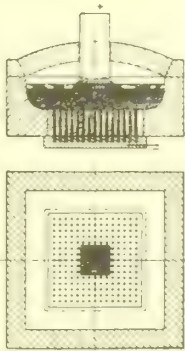


Abb. 215.
KELLER-Ofen.

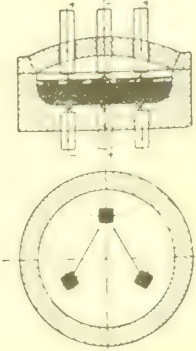


Abb. 216.
NATHUSIUS-Ofen.

GIROD-Ofen. Bei dem in Abb. 213 dargestellten GIROD-Ofen tritt der Strom durch die einzige Elektrode unter Lichtbogenbildung in das Metallbad über. Zur Stromableitung ist der Boden des Ofenherdes mit einer Anzahl gekühlter starker Eisenstäbe, der sog. Pole, versehen. Das Metallbad ist notwendigerweise mit diesen in ununterbrochener Berührung.

CHAPLET-Ofen. Um die Durchlöcherung des Herdbodens zu vermeiden, wird bei dem CHAPLET-Ofen, wie aus Abb. 214 hervorgeht, der Strom durch eine seitlich in die Ofenwand eingeführte luftgekühlte Eisenplatte abgeführt.

KELLER-Ofen. Dieser unterscheidet sich, wie sich aus Abb. 215 ergibt, vom GIROD-Ofen nur dadurch, daß an die Stelle weniger Eisenpole eine große Anzahl von Eisenstäben tritt, die auf einer Eisenplatte vereinigt sind. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Stäben wird mit feuerfester Masse ausgefüllt.

NATHUSIUS-Ofen. Nach Abb. 216 wird bei diesem Ofen außer der Lichtbogenerhitzung eine besondere Bodenheizung eingeführt, die dadurch zustande

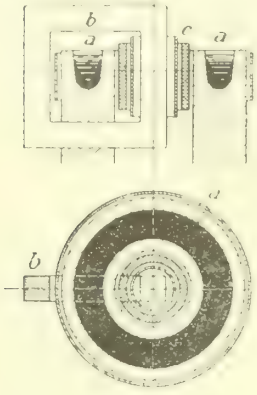


Abb. 217.
KJELLIN-Ofen.

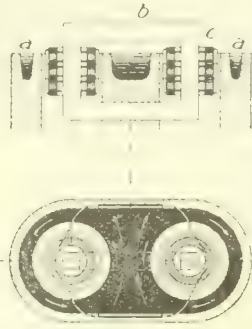


Abb. 218.

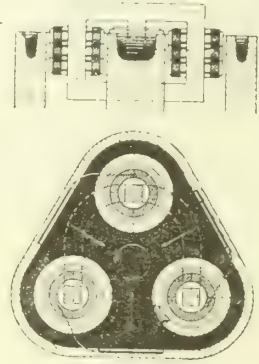


Abb. 219.

RÖCHLING-RODENHAUSER-Öfen.

a Schmelzrinne, *b* Magnetkern und -joche, *c* Primärspule.

kommt, daß zwischen den voneinander und dem Schmelzbad durch Magnesitmasse isolierten Bodenelektroden Strom übergeht. Bei hohen Temperaturen wird der Magnesit genügend leitend, um eine gewisse Energiemenge aufnehmen und in Wärme umsetzen zu können.

KJELLIN-Ofen. Bei dem KJELLIN-Ofen (Abb. 217) wird das zu erheizende Metall in eine kreisförmige Rinne *a* gebracht und in diesem Metallring durch eine Primärspule *c* ein Strom von geeigneter Stärke induziert. Die metallurgische Behandlung des geschmolzenen Bades bietet bei dem KJELLIN-Ofen gewisse Schwierigkeiten, die zum Teil auf die ungünstige Form des Bades zurückzuführen sind. Um diesen zu begegnen, sind bei dem

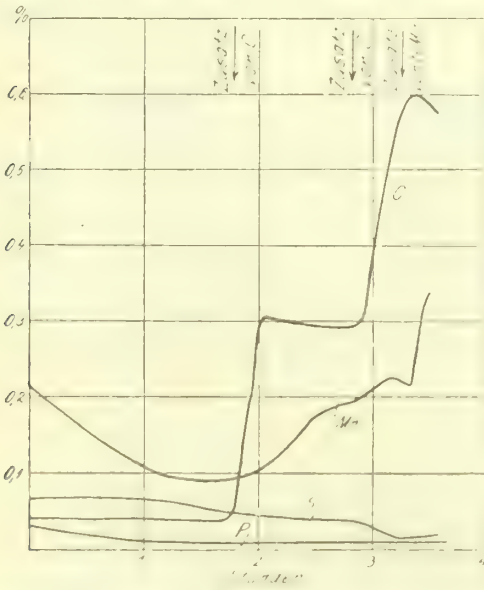


Abb. 220 Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Elektrostahlcharge.

RÖCHLING - RODENHAUSER - Ofen (Abb. 218 und 219) gewissermaßen 2 oder 3 KJELLIN-Öfen derart vereinigt, daß ein Herd von größerer Fläche entsteht, die nun für die verschiedenen Arbeiten besser geeignet ist.

Metallurgischer Verlauf der Elektrostahlherstellung.
Sämtliche zurzeit in der Industrie benutzten Elektrostahlöfen sind Herdöfen. Gegenüber dem SIEMENS-MARTIN-Ofen haben sie den großen Vorteil, daß die Erhitzung an und für sich keine wesentliche metallurgische Wirkung ausübt, während bei dem SIEMENS-MARTIN-Ofen die Flamme stets oxydierend auf das Eisenbad ein-

kommt, daß zwischen den voneinander und dem Schmelzbad durch Magnesitmasse isolierten Bodenelektroden Strom übergeht. Bei hohen Temperaturen wird der Magnesit genügend leitend, um eine gewisse Energiemenge aufnehmen und in Wärme umsetzen zu können.

wirkt, selbst dann, wenn mit Gasüberschuß gearbeitet wird. Von den für die Eisen-erzeugung wichtigen Arbeiten, Reduzieren, Frischen, Schmelzen, können alle im elektrischen Ofen ausgeführt werden. Da jedoch die elektrische Energie als Heiz-quelle in den meisten Fällen mit den übrigen Heizverfahren in bezug auf Wirt-schaftlichkeit nicht in Wettbewerb treten kann, wird, mit wenigen Ausnahmen, der elektrische Ofen zurzeit nur in Verbindung mit anderen Verfahren benutzt (vgl. kombinierte Prozesse). In Tabelle 35 sowie Abb. 220 ist ein Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Elektrostuhlcharge wiedergegeben (RODENHAUSER und SCHÖNAWA).

Tabelle 35. Beispiel für den Verlauf einer Elektrostuhlcharge (RODENHAUSER und SCHÖNAWA).

Nr.	Stunden Zeit	C	P	Mn		S		Bemerkungen Einsatz 5 t Flußeisen
1	—	0,040	0,032	0,210	—	0,071	Frischperiode	Zusatz von 50 kg Eisenerz
2	30'	0,042	0,019	0,148	—	0,064	"	" " 60 " Kalk
3	50'	0,042	0,012	0,130	—	0,071	"	
4	1h 10'	0,043	0,010	0,090		0,066	"	Zusatz von 20 kg Eisenerz, 60 kg Kalk
5	1h 30'	0,037	0,010	0,090	—	0,055	"	Zusatz von 30 kg Eisenerz
6	1h 45'	0,038	0,009	0,090	—	0,044	"	Schlacke abgezogen
7	2h 05'	0,305	0,009	0,110	—	0,048	Desoxydation u. Kohlung	Zusatz von 15 kg Koks, 60 kg Kalk, 10 kg Schrot, 30 kg Sand
8	2h 30'	0,290	0,009	0,178	—	0,040	" " "	Zusatz von 12 kg Braun- stein
9	2h 45'	0,290	0,009	0,190	—	0,040	" " "	Zusatz von 6 kg Koks
10	2h 55'	0,300	0,009	0,206	—	0,036	" " "	Zusatz von 8 kg Koks, 37 kg Carburit ¹
11	3h 10'	0,520	0,009	0,225	—	0,015	" " "	Zusatz von 7 kg Carburit
12	3h 20'	0,600	0,012	0,215		0,015	" " "	
13	3h 30'	0,585	0,012	0,340	0,305	0,018	" " "	Zusatz von 4,5 kg Ferro- mangan (80 % Mn)
14	3h 35'	—	0,010	—	0,244	0,013	" " "	Zusatz von 16,9 kg Ferro- silicium (50 % FeSi)

¹ Carburit ist ein mechanisches Gemenge, meist in Form von Briquets, von Kohle und Eisen. Letzteres dient als Beschwerungsmittel der Kohle, damit diese tiefer in das Metallbad einsinkt.

7. Die kombinierten Verfahren.

Die neuzeitlichen Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen lassen sich auf folgende 4 zurückführen: Windfrischverfahren, SIEMENS-MARTIN-Verfahren, Elektroverfahren und Tiegelverfahren; bei den 3 ersten kann die Auskleidung der Öfen sauer oder basisch sein, so daß insgesamt 7 metallurgisch verschiedenartige Ofensysteme zur Anwendung gelangen können.

Ein jedes dieser Ofensysteme bzw. Verfahren besitzt nun gewisse Eigentümlichkeiten, die es für die eine oder andere Aufgabe besonders geeignet erscheinen lassen. So haben z. B. die in Konvertern auszuführenden Windfrischverfahren den Vorteil, daß die Frischarbeit außerordentlich rasch verläuft, wie aus den Diagrammen Abb. 196 und 199 hervorgeht. Als Nachteil ist anzuführen, daß sie an bestimmte Roheisenzusammensetzungen gebunden sind. Ferner ist als Begleiterscheinung der großen Geschwindigkeit ihres Verlaufs hervorzuheben, daß die festen Oxydationsprodukte sowie die bei der Desoxydation entstehenden Verbindungen nur wenige Minuten Zeit haben, an die Oberfläche zu steigen, weshalb dieser Vorgang not-wendigerweise unvollendet bleiben muß.

Die SIEMENS-MARTIN-Verfahren haben den Vorteil, daß sie an die Zusammensetzung des Einsatzes nicht gebunden sind, da zur Erhitzung eine besondere Wärmequelle zur Verfügung steht. Die längere Dauer der Herdverfahren gestattet auch, die Reaktion vollständiger zur Durchführung kommen zu lassen. Dagegen ist infolge der Notwendigkeit einer besonderen Erhitzung eine Mehrausgabe für Brennstoff erforderlich; ferner übt die Heizflamme eine nicht zu vernachlässigende oxydierende Wirkung auf das Metallbad aus, die während der Desoxydation und Kohlhung ungünstig ist.

Die Elektrostahlverfahren besitzen außer den Vorteilen des SIEMENS-MARTIN-Verfahrens noch den besonderen Vorzug, daß bei ihnen die Erhitzung nicht durch eine oxydierende Flamme, sondern durch einen in metallurgischer Beziehung praktisch neutralen Vorgang (Lichtbogen oder JOULEsche Wärme) erfolgt. Während also bei den SIEMENS-MARTIN-Öfen während des Abstehens einer Charge fortwährend eine Neuoxydation infolge der Flammenwirkung vor sich geht, ist dies bei den Elektrostahlverfahren nicht notwendigerweise der Fall. Hingegen übersteigen die Heizkosten der Elektroöfen diejenigen der SIEMENS-MARTIN-Öfen erheblich.

Der Tiegelofen ist der vollkommenste Heizapparat, da das zu erhitzende Metall sich in einem geschlossenen Raum befindet. Ein Nachteil ist der Umstand, daß metallurgische Reaktionen mit Hilfe geeigneter Schlacken nicht durchführbar sind und man daher gezwungen ist, einen reinen, also teuren Einsatz zu wählen.

Um nun die Vorteile dieser verschiedenen Verfahren verwerten zu können, hat man versucht, die Herstellung des schmiedbaren Eisens nicht nach einem einheitlichen Verfahren zu bewirken, sondern eine Trennung vorzunehmen und jedem Ofen diejenige Arbeit zuzuweisen, für die er am meisten geeignet ist. Von den möglichen Kombinationen seien im folgenden einige beschrieben, die praktische Anwendung gefunden haben.

1. Konverter-SIEMENS-MARTIN-Ofen (Witkowitz Duplexprozeß). Wenn die zu verhüttenden Erze nicht phosphorarm genug sind, um die Erzeugung eines für den sauren Bessemerprozeß geeigneten Roheisens zu gestatten, und andererseits nicht genügend Phosphor zur Herstellung von Thomasroheisen besitzen, so arbeitet man nach dem Witkowitz Verfahren in der Weise, daß man in einem sauren Konverter Siliun und Kohlenstoff entfernt, hierauf das Metall abgießt und in einem basischen SIEMENS-MARTIN-Ofen die Entphosphorung bewirkt. Ursprünglich wurde in Witkowitz der zweite Teil des Frischprozesses in einem Thomaskonverter ausgeführt, also die Kombination Saurer Konverter-Basischer Konverter verwirklicht, indessen wurde letzterer bald durch den basischen SIEMENS-MARTIN-Ofen ersetzt, da es schwierig ist, 2 Konverterbetriebe so genau aufeinander einzustellen, daß der zweite, basische Konverter ohne große Pausen durcharbeiten kann. Letztere müssen vermieden werden, da sonst leicht ein zu kalter Chargengang eintritt. Diese Schwierigkeiten werden durch die Kombination Saurer Konverter-Basischer MARTIN-Ofen vermieden und noch weiterhin der Vorteil erzielt, daß in dem gleichen Stahlwerk Schrot mit verarbeitet werden kann, was bei 2 Konvertern nicht möglich ist.

Zur Kennzeichnung des metallurgischen Verlaufs sei bemerkt, daß in Witkowitz ein Roheisen verarbeitet wird von der Zusammensetzung *a*; *b* gibt die Zusammensetzung des Zwischenmetalls nach dem sauren Verblasen an.

	<i>a</i>	<i>b</i>
C	3,5 %	0,1 – 0,2 %
Si	1,2 %	0,04 – 0,06 %
Mn	2,5 %	0,25 – 0,35 %
P	0,3 %	0,3 – 0,5 %

2. **Konverter-Elektroofen.** Der Hauptvorteil des Elektroofens, die Beheizung eines Metallbades zu bewirken, ohne daß eine oxydierende Flamme erforderlich ist, kann dazu benutzt werden, eine wesentliche Qualitätsverbesserung von windgefrischtem Stahl zu erzielen, indem man das noch nicht desoxydierte Flußeisen im Elektroofen fertigfrischt, desoxydiert und legiert. Die praktische Ausführung dieses Verfahrens hat jedoch mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß die große Produktion eines Bessemer- oder Thomaswerks mit der verhältnismäßig geringen eines Elektrostahlwerks in Einklang gebracht werden muß, was eine Abzweigung eines Teiles der Erzeugnisse des ersteren zur Notwendigkeit macht. Zurzeit verfährt man wohl meist derart, daß von der fertig desoxydierten Charge Thomasstahl noch ein Teil im Elektroofen erneut oxydiert und desoxydiert wird. Dies ist zwar ein Umweg, gestattet aber die Herstellung hochwertigen Stahls.

3. **Basischer SIEMENS-MARTIN-Ofen-Saurer SIEMENS-MARTIN-Ofen.** Diese Kombination beruht auf der Erfahrungstatsache, daß der auf saurem Herd erzeugte Stahl für manche Zwecke besser geeignet ist als der basische Stahl. Da nun der saure SIEMENS-MARTIN-Ofen nur bei phosphorarmem Einsatz anwendbar ist, frischt man im basischen Ofen zunächst fertig, führt hierauf das Metall in den sauren Ofen über, wo desoxydiert und legiert wird.

4. **SIEMENS-MARTIN-Ofen-Tiegelofen.** Eine Verbesserung des Martinstahls kann nach einem Verfahren von KRUPP dadurch erfolgen, daß man den fertigen Stahl flüssig in einen Tiegel gibt und diesen einige Stunden abstehen läßt, wobei die Oxyde und Gase Gelegenheit haben, sich abzuscheiden.

5. **SIEMENS-MARTIN-Ofen-Elektroofen.** Bei der Anwendung von Elektroöfen ist diese Kombination zurzeit am meisten benutzt. Sie gründet sich auf die Tatsache, daß der SIEMENS-MARTIN-Ofen der billigste Apparat zum Umschmelzen von schmiedbarem Eisen ist, während der Elektroofen die Erzielung hochwertiger Qualitäten ermöglicht. Das Verfahren wird meist in der Weise ausgeübt, daß in einem kippbaren MARTIN-Ofen ein geeigneter Einsatz eingeschmolzen und gefrischt wird, hierauf ein entsprechender Teil abgegossen und im Elektroofen fertiggemacht, d. h. desoxydiert, gekohlt und legiert wird.

8. Die älteren Verfahren.

1. Das Rennfeuerverfahren.

Bis zum 14. Jahrhundert kannte man zur Erzeugung von schmiedbarem Eisen nur die direkten Verfahren, d. s. solche, bei denen aus Eisenerzen sofort Schmiedeeisen oder Stahl gewonnen wird ohne Zwischenschaltung der Roheisengewinnung. Das Rennfeuer bestand aus einem flachen Herd, in welchem leicht reduzierbare Erze mit einem Überschuß an Holzkohle unter Anwendung von Gebläsewind geschmolzen wird. Ein Teil des Erzes wird reduziert und findet sich auf dem Boden des Rennfeuers in Form eines mehr oder weniger zusammenhängenden Klumpens (der Wolf, die Luppe), der nach dem Wegräumen der Kohlen aus dem Feuer gehoben und unter einem mit Wasser betriebenen Hammer zusammengeschweißt wurde. In diesem Zustand enthält die Luppe noch zuviel Schlacken und unganze Stellen. Um ein einheitlicheres Material zu erhalten, wird die geschweißte Luppe unter dem Hammer in einzelne Stücke (Schirbel) zerteilt und diese weiter zu Stäben ausgeschmiedet. An die Stelle der Rennfeuer traten später vielfach die Stücköfen, d. s. kleine Schachtöfen, in denen der Rennfeuerprozeß mit besserem Erfolg ausgeführt werden kann. Die aus den Schirbeln ausgeschmiedeten Stäbe waren für bessere Stahlwaren, insbesondere Schwerter, Messer,

Werkzeuge wenig geeignet. Um sie gleichmäßiger zu machen, verfuhr man in der Weise, daß man eine Anzahl dieser Stäbe aufeinander legte und die entstehende Garbe erhitze, schweißte und erneut ausschmiedete. Diese Arbeit nannte man Raffinieren, das Erzeugnis Raffinierstahl oder Gärbstahl.

2. Das Frischfeuerverfahren.

Die Bestrebungen, die Eisenhütten durch Vergrößerung der Stücköfen leistungsfähiger zu machen, führten, wie eingangs dargestellt (vgl. S. 370), zur Entstehung des Roheisens, dessen Überführung in schmelzbares Eisen einen neuartigen metallurgischen Prozeß, das Frischen, erforderlich machte. Dies geschah anfänglich in flachen Herden, ähnlich den Rennfeuern, jedoch dem besonderen Zweck entsprechend ausgebildet. Das Frischfeuer besteht aus einer Anzahl Eisenplatten, den sog. Zacken, mit Öffnungen für die Zuführung des Gebläsewindes. Das Roheisen wird in einem Holzkohlenfeuer eingeschmolzen oder mehrmals vor dem Windstrom oxydierend heruntergeschmolzen, bis das Erzeugnis die gewünschte Zusammensetzung besitzt. Auch der Frischfeuerstahl kann durch das erwähnte Raffinieren veredelt werden, u. zw. ist für echten Raffinierstahl die Anwendung von Frischfeuerstahl als Rohprodukt charakteristisch. Das Hauptanwendungsgebiet des Frischfeuerstahls ist jedoch seine Benutzung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Tiegelstahl.

3. Das Puddelverfahren (Flammofenfrischen).

Geschichtliches. Das Verfahren bezweckt den Ersatz von Holzkohle durch Steinkohle beim Frischen. Die Umwandlung von Roheisen in schmelzbares Eisen erfolgte bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts durch den Frischfeuerprozeß, bei dem als Brennstoff nur Holzkohle benutzt werden konnte. Wohl wurden Versuche ausgeführt, an die Stelle der Holzkohle mineralischen Brennstoff treten zu lassen, doch war das Erzeugnis infolge der Aufnahme von Schwefel so rotbrüchig, daß es unter dem Schmiedehammer in Stücke zerfiel. Die Notwendigkeit, eine unmittelbare Berührung zwischen Brenn-

stoff und dem zu frischenden Metall zu verhindern, führte CORT im Jahre 1784 zur Anwendung eines Flammofens, wie solche bereits zum Schmelzen von Bronze bekannt waren. Im Flammofen wird das Roheisen auf einem Herd geschmolzen, u. zw. durch eine darüber streichende Flamme, die durch Verbrennung von Steinkohle auf einem besonderen Herd gebildet wird. Das Flammofenfrischen oder, wie es nach der Eigenart des Prozesses häufiger bezeichnet wird, das Puddeln gelang zunächst nur unvollkommen, da der Herd mit kieselssäurem Futter ausgekleidet war, das, wie früher erläutert, durch Bindung des Eisenoxyduls dieses seiner eigentlichen Aufgabe, Verbrennung der Fremdkörper, entzieht. Erst nach Einführung eines Herdes aus Eisen durch ROGERS im Jahre 1818, besonders aber durch die Auskleidung des eisernen Herdes mit eisenoxydreichen Stoffen durch HALL im Jahre 1840 konnte das Puddeln rasch genug durchgeführt werden, um gegenüber dem Frischfeuerbetrieb einen endgültigen wirtschaftlichen Vorsprung zu erringen. In der Folge wurde die beschwerliche Arbeit des Puddelns, d. h.

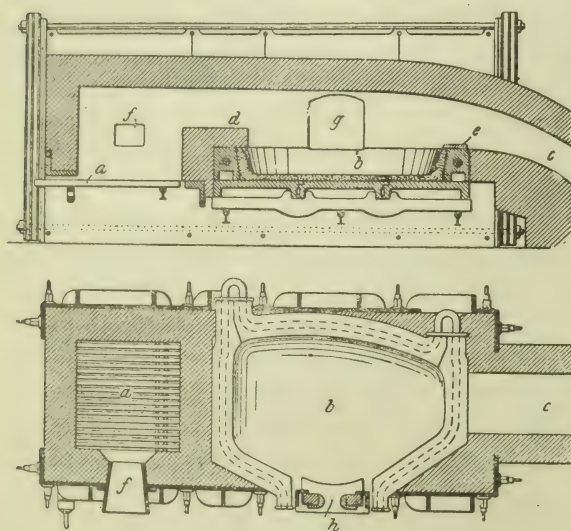


Abb. 221. Puddelofen.

Umrührens des Eisenbades mit Haken zwecks Mischung des Eisenbades mit der eisenoxydreichen Schlacke, durch verschiedene Erfindungen günstiger gestaltet; jedoch trat der Puddelprozeß infolge der Erfindungen von BESSEMER und SIEMENS in den Hintergrund, so daß er heute für die Eisenhütten-technik kaum noch Bedeutung besitzt.

Ofeneinrichtungen und Leistungen. Der Puddelofen (Abb. 221) ist ein Flammofen, der fast ausschließlich mit direkter oder Halbgasfeuerung betrieben wird. Seine wesentlichen Bestandteile sind die Feuerung *a*, der Arbeitsherd *b* und der

Fuchs c. Der Rost ist je nach Art des Brennstoffs als Plan- oder Treppenrost ausgebildet. Bei Anwendung der Halbgasfeuerung wird die Sekundärluft in Zickzackkanälen des Mauerwerks vorgewärmt. Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *d*, welche nach der Herdseite hin durch vorgestellte Erzstücke geschützt ist, auf den Herd und zieht zur Esse ab. Der muldenförmige Herd wird von einer gußeisernen Sohlplatte getragen und durch ein wassergekühltes Herd- oder Legeeisen umgrenzt. Die Auskleidung besteht aus eisenoxydreichen Schlacken (Schweiß- und Puddelschlacken), die auf die Bodenplatte aufgeworfen und bei hoher Temperatur eingeschmolzen werden. Ein Teil der Wärme aus den abziehenden Essengasen kann zur Benutzung eines zwischen Ofen und Esse eingebauten Dampfkessels benutzt werden. Zur Beschickung des Ofens mit Roheisen und zum Herausziehen der erzeugten Luppen dient eine Arbeitstür *g*. Bei den sog. Doppelpuddelöfen ist dieser Tür gegenüber eine gleiche Arbeitsöffnung vorgesehen, so daß 2 Arbeiter gleichzeitig an demselben Ofen puddeln können. An der unteren Türkante befindet sich eine kleine Öffnung *h*, welche die Einführung des Arbeitsgezähs, der Stangen und Haken, gestattet und durch Vorstellen einer eisernen Platte verschlossen werden kann.

Puddelöfen werden für einen Einsatz von 300–500 *kg* gebaut, wobei zu berücksichtigen ist, daß gewöhnliche Eisensorten mit größeren Einsätzen verarbeitet werden können. Die Chargendauer beträgt 1–2 Stunden, so daß ein Ofen in 24 Stunden 2000–4500 *kg* Luppen liefern kann. Von SPRINGER und PIETZKA sind Doppelöfen gebaut worden, die bis zu 20 000 *kg* Eisen erzeugten. Die Abmessungen des Herdes sind bedingt durch die Menge und Eigenschaften des zu verarbeitenden Materials sowie die Art des Brennstoffs. Ein Ofen für 300 *kg* Einsatz hat eine Herdlänge von etwa 2 *m* und eine Breite von 1,6 *m*. Für 100 *kg* Einsatz wählt man durchschnittlich 0,30 *qm* Rostfläche. Die erzeugten Luppen werden an dem Herdrand aufgestellt und nach beendiger Charge mit einer Zange herausgezogen und unter den Dampfhammer gefahren. Hier wird der schwammförmige Körper zusammengepreßt und die eingeschmolzene Schlacke ausgequetscht. Der gebildete Block gelangt zum Walzwerk und wird zu einer Rohschiene ausgewalzt, einem Flacheisen mit rauher rissiger Oberfläche, das noch größere Mengen Schlacken enthält. Die Rohschienen werden in Stücke zerschnitten, mit anderm Material, Schienenabfällen, Enden u. dgl. zu Paketen vereinigt (paketierte), im Schweißofen erhitzt und endgültig ausgewalzt.

Metallurgischer Verlauf des Prozesses. In Tabelle 36 und Abb. 222 ist nach unveröffentlichten Versuchen von LOBE eine Reihe von Zahlenwerten wiedergegeben, aus denen der Verlauf des Prozesses ersichtlich ist. Das Roheisen, meist ein Gemisch verschiedener Roheisensorten, wird fest aufgegeben und eingeschmolzen. Hierbei wird in der Weise Rücksicht auf gleichmäßiges Schmelzen genommen, daß, sobald die Oberfläche der Masseln zu schmelzen beginnt, diese umgewendet, aufgestochen werden. Ist das Bad geschmolzen, so wird durch Umrühren, Puddeln, mit Rührhaken die oxydierende, eisenreiche Schlacke innig mit dem Roheisen vermischt, wodurch eine energische Oxydation des Kohlenstoffs eintritt. Äußerlich macht sich dieser Vorgang durch Aufschäumen des Bades, das Kochen, bemerkbar. In dem Maße, wie der Kohlenstoff verschwindet, steigt der Schmelzpunkt des Metalls, und es kommt bald ein Augenblick, wo aus der flüssigen, noch kohlenstoffhaltigen Mutterlauge Eisenkrystalle mit geringem Kohlenstoffgehalt auskrystallisieren. Die Menge an derartigen Krystallaggregaten nimmt zu, die Arbeit des Rührens wird beschwerlich. Die einzelnen Eisenkörper schweißen zu größeren Klumpen zusammen, die häufig umgewendet, umgesetzt werden, um möglichst gleichmäßige Zusammensetzung zu erzielen. Den Schluß der Arbeit bildet das Luppen-

machen, d. h. das Abteilen der einzelnen Klumpen in Haufen von möglichst gleicher Größe. Die Temperatur wird zum Schluß nochmals stark gesteigert, um das Aussickern der zwischen den einzelnen Eisenkrystallen befindlichen Schlacke zu begünstigen, und dann werden die Luppen herausgenommen und zur Rohschiene weiter verarbeitet.

Erzeugnisse. Aus der Beschreibung des Prozesses geht hervor, daß das Erzeugnis eine gewisse Schlackenmenge enthält, die durch wiederholtes Ausschmieden und walzen wohl vermindert, nicht aber vollständig entfernt werden kann (vgl. Abb. 223). Der Kohlenstoffgehalt kann nicht so genau geregelt werden wie beim Flußeisen, und man unterscheidet als Erzeugnisse des Puddelprozesses das kohlenstoffarme Schweiß-eisen, welches sich durch sehnigen Bruch auszeichnet, den Puddelstahl, und ein Zwischenprodukt, das Feinkorneisen. Je nachdem der Bruch teils sehnig, teils feinkörnig ist oder die Sehnen mehr oder weniger deutlich ausgeprägt sind, können weitere Zwischenstufen unterschieden werden, ohne daß die Grenzen genau umschrieben werden könnten. Die Bezeichnung der Qualitäten richtet sich vielfach auch nach dem Verwendungszweck (Hufstabeisen, Nieteneisen u. dgl.).

Tabelle 36. Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Puddelcharge (LOBE).

Probe Nr.	Zeit nach dem Einsetzen	Zustand des Metallbades	Metallbad					Schlacke							
			C	Si	Mn	P	S	SiO ₂	Fe	Mn	P	S	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Rohisen	—	—	3,08	0,28	1,14	1,17	0,164	6,11	64,3	2,08	2,08	0,0182	0,37	0,60	0,32
1	46 Minuten	Schmelzperiode	2,74	0,271	0,229	0,497	0,085	11,39	53,4	4,6	4,07	0,012	0,42	—	0,35
2	52 "	Kochperiode	1,68	0,262	0,352	0,483	0,079	9,32	58,24	4,04	4,15	0,023	0,40	—	0,42
3	59 "	"	1,43	0,248	0,357	0,423	0,0618	10,54	53,58	4,49	4,50	0,034	0,43	—	0,40
4	65 "	Giarpene	0,87	0,180	0,387	0,356	0,0348	10,85	54,21	4,305	4,98	0,025	0,38	—	0,32
5	70 "	Umsetzen	0,206	0,124	0,270	0,214	0,0299	11,31	53,68	4,23	4,4	0,014	0,33	—	0,27
6	85 "	Vor dem Luppenmachen	0,111	0,095	0,324	0,576	0,0505	10,04	56,99	3,8	3,92	0,022	0,32	—	0,35
7	91 "	Fertige Luppe	0,0423	0,059	0,353	0,630	0,0067	10,21	56,9	3,72	3,79	0,036	0,37	—	0,41
Rohschiene	—	—	0,0109	0,055	0,269	0,477	0,0396	10,46	57,81	4,22	3,3	0,024	0,35	0,60	0,46

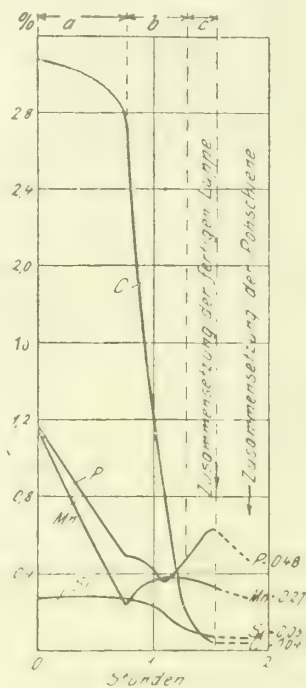


Abb. 222.

Beispiel für den metallurgischen Verlauf des Puddelprozesses.
a Schmelzperiode, b Kochperiode, c Umsetzen und Luppenmachen.

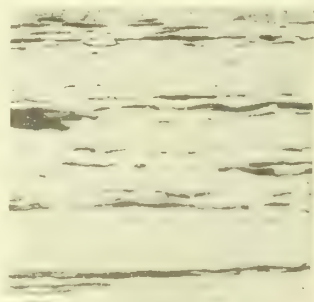


Abb. 223.

Schweißeisen mit Schlackeneinschlüssen.

9. Das Glühfrischen (Temperprozeß).

Der Zweck dieses Verfahrens ist die Entkohlung von weißem Gußeisen im festen Zustand. Schon 1722 berichtete RÉAUMUR (vgl. BECK, Geschichte des Eisens) über das Bestehen eines Verfahrens, gußeiserne Gegenstände durch anhaltendes, oxydierendes Glühen schmiedbar zu machen.

Das Verfahren beruht auf dem Umstand, daß weißes Roheisen durch anhaltendes Glühen in einer Sauerstoff abgebenden Umgebung seinen Kohlenstoff nach und nach vermindert, indem dieser zu Kohlenoxyd oxydiert wird. Nach den Untersuchungen von WÜST verläuft der Prozeß in 2 Phasen. In der ersten Phase wird infolge der Erhitzung der Zementit unter Temperkohlebildung zerlegt (Tempern) und in der zweiten Phase durch die Wirkung des Glühmittels die Temperkohle oxydiert (Glühfrischen). Für das Gelingen des Prozesses ist die Bildung von Temperkohle notwendig. Bleibt diese aus, etwa durch zu hohen Mangan- oder Schwefelgehalt des Roheisens, die beide der Zerlegung des Zementits entgegenwirken, so schreitet auch die Entkohlung so langsam voran, daß eine wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens unmöglich ist. Man wird also bei der Wahl des zu Temperguß zu verarbeitenden Roheisens darauf achten, daß die Zerlegung des Zementits nicht behindert wird. Man pflegt 0,4% *Mn* und 0,1% *S* als obere Grenze für diese Körper zu betrachten. Diejenigen Elemente, die der Zementitzerlegung günstig sind, wie Silicium, dürfen jedoch ebenfalls nicht in zu großer Menge vorhanden sein. Die Erfahrung lehrt nämlich, daß, wenn das Gußstück vor dem Tempern bereits Graphit enthält, die Entkohlung ebenfalls gering ist, da der Graphit viel langsamer verbrennt als die Temperkohle. Je nach der Wandstärke der Gußstücke pflegt man daher den Siliciumgehalt innerhalb der Grenzen 0,4 und 0,8% zu halten.

Zur Ausführung des Verfahrens werden die zu tempernden Gußstücke, mit Glühmittel umgeben, in Glühtöpfe gepackt und in die Glühöfen eingesetzt. Als Glühmittel verwendet man eisenoxydreiche Eisenerze, die schwefelarm sein müssen. Sie werden in gepulvertem Zustand benutzt, meist in Mischung mit gebrauchtem Erz. Die Glühdauer beträgt 5–7 Tage. Das Erzeugnis, der Temperguß, ist ungleichmäßig zusammengesetzt und enthält, wenigstens in der Mitte des Querschnitts, stets noch Überreste von Temperkohle. Abb. 224 zeigt das Gefüge eines sehr weich getemperten Materials. Auf amerikanischen Werken beläßt man, um Zeit zu ersparen, häufig den Kern noch temperkohlehaltig, was an der schwarzen Bruchfläche des Querschnittskerns zu erkennen ist (sog. blackheart-Guß). Die Bezeichnung Temperstahlguß wird häufig für solche Tempergußsorten benutzt, bei denen das Roheisen unter reichlichem Zusatz von Stahlabfällen geschmolzen wurde.

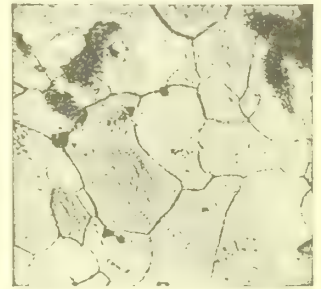


Abb. 224. Temperguß
(Ferritpolygone + Temperkohle, schwarz).

10. Das Zementieren.

Unter Zementation versteht man die Kohlung von schmiedbarem Eisen im festen Zustand. Das Verfahren bildet gewissermaßen das Gegenstück zu dem Temperprozeß und wird in ähnlicher Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß als Einsatzmaterial schmiedbares Eisen, meist Frischfeuerisen, und als Glühmittel ein kohlenstoffreicher Stoff dient. Der Zweck des Zementierens kann einmal darin bestehen, eine Eisenkohlenstofflegierung zu gewinnen, die bei einem möglichst hohen Kohlenstoffgehalt (meist über 1%) sehr wenig schädliche Beimengungen (*S*, *P*) enthält. Eine

derartige Legierung nennt man Zementstahl. Ein anderes Ziel des Zementierens besteht in der teilweisen Kohlung eines fast gebrauchsfertigen Gegenstandes, um an bestimmten Stellen eine oberflächliche Härte zu erzeugen, ohne die tiefer liegenden Schichten zu verändern. In diesem Fall bezeichnet man das Verfahren als Einsatzhärten.

Bei der Herstellung von Zementstahl pflegt man als Ausgangsmaterial schwedisches Frischfeuereisen in Form flacher, 10–20 mm dicker und 50–100 mm breiter Stangen zu verwenden. Diese werden lagenweise in Glühkisten verpackt und mit Zementierpulver, in der Regel gesiebter Holzkohle, von allen Seiten umgeben. Nach 7–9tägigem Glühen bei heller Rotglut ist der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht. Nach langsamer Abkühlung im Ofen werden die Stahlstangen herausgenommen, zerschlagen und nach dem Aussehen des Bruches sortiert.

Die Einsatzhärtung erfolgt in der Weise, daß man diejenigen Teile des Werkstücks, die durch Kohlenstoffaufnahme gehärtet werden sollen, mit Härtepulver (Holzkohle, meist aber ein Gemisch von Körpern, die Kohlenstoff und Stickstoff enthalten, wie Knochenkohle, Lederabfälle, Blutlaugensalz u. dgl.) umgibt und je nach dem zu erzielenden Härtegrad und der Härtetiefe bei entsprechenden Temperaturen glüht. Die einsatzgehärteten Stücke werden nach dem Herausnehmen aus dem Glühofen noch einer besonderen Wärmebehandlung unterworfen, in der Regel einem 2maligen Ablöschen in Wasser, einmal bei hoher Temperatur, etwa 950°, ein zweites Mal bei 740°. Dies geschieht mit Rücksicht darauf, daß die günstigste Härte-temperatur des inneren weichen Kernes hoch liegt, während die kohlenstoffreichere Außenzone niedrige Härtetemperaturen verlangt.

Auch durch kohlenstoffreiche Gase (Leuchtgas, Kohlenoxyd u. dgl.) läßt sich eine Zementation erzielen, wie dies von BRUCH, GIOLITTI u. a. nachgewiesen und in der Technik bei der Herstellung von Panzerplatten ausgeführt worden ist.

Analytisches¹. Die hauptsächlichsten, in den Laboratorien und Betrieben der Eisenwerke gebräuchlichen analytischen Verfahren lassen sich in 3 Gruppen besprechen:

1. Die Methoden zur Untersuchung des Roheisens und des schmiedbaren Eisens.
2. Die Analyse der Ferrolegierungen und der legierten Stähle.
3. Die Untersuchung der Erze, Schlacken und Zuschläge.

Sonstige, noch vorkommende Untersuchungsverfahren werden in anderen Abschnitten dieses Werkes behandelt, so die Analyse der Brennstoffe (s. Bd. III, 35) und der feuerfesten Materialien (s. Tonwaren), Wasser- (s. d.) und Öluntersuchungen (s. Erdöl, Bd. IV, 618), endlich noch die Gasanalysen (s. d. unter Feuerungsanlagen) und die Verfahren zur Untersuchung der Kokereiprodukte (s. Kokerei).

1. Die Untersuchung des Roheisens und des schmiedbaren Eisens.

Im Roheisen, Flußeisen und Stahl werden im allgemeinen C, Si, Mn, P und S bestimmt. Zwar kommen in mehr oder minder großer Menge mitunter auch andere Stoffe vor, doch erfolgt deren quantitative Bestimmung nur selten. Gegebenenfalls kann sie nach einer den Untersuchungsverfahren der entsprechend legierten Stähle ähnlichen Methode erfolgen. Ebenso selten erfolgt die Untersuchung der eingeschlossenen Gase; es sei dieserhalb hier nur auf die diesbezüglichen Untersuchungen von GOERENS und PAQUET hingewiesen.

Zwischen Roheisen und schmiedbarem Eisen besteht hinsichtlich der Untersuchungsverfahren ein grundsätzlicher Unterschied nicht. Nur durch den geringeren oder größeren Gehalt an Beimengungen werden kleine Unterschiede in der Ausführung mancher Methoden bedingt.

a) Die Bestimmung des Kohlenstoffs.

Bei technischen Eisensorten interessiert außer dem gesamten Kohlenstoffgehalt auch noch der Anteil desselben, der in Form von freiem Kohlenstoff (Graphit + Temperkohle) vorkommt, und der Rest, der gebundener Kohlenstoff ist.

1. Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs. Grundlage aller heute gebräuchlichen C-Bestimmungsmethoden ist die Oxydation des in der Probe enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd, das dann gravimetrisch oder volumetrisch bestimmt wird.

Diese Oxydation erfolgt beim SÄRNSTRÖM-CORLEIS-Verfahren auf nassem Weg, indem man die Probe unter Durchsaugen eines mäßig starken, kohlenstofffreien Luftstroms in einem stark oxydierend wirkenden Gemisch von 25 ccm konz. Chromsäurelösung, 150 ccm 20%iger Kupfersulfatlösung und 200 ccm konz. Schwefelsäure auflöst. Dabei wird freilich nicht aller Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert. Man leitet deshalb die entstandenen Gase noch über glühendes Kupferoxyd, wodurch sämt-

¹ Bearbeitet von Fr. HEINRICH, Aachen.

liche etwa entstandenen anderen Kohlenstoffverbindungen (Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd) zu Dioxyd oxydiert werden. Nach dem Trocknen über Chlorkalcium und Phosphorsäureanhydrid wird das entstandene Kohlendioxyd in U-Röhrchen durch Natronkalk absorbiert. Die Gewichtszunahme dieser Röhrchen ist direkt die absorbierte CO_2 -Menge. Bei einer Einwage von 2,7272 g entsprechen je 0,1 g Zunahme 1% C. Die Dauer einer Bestimmung beträgt $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden.

Auf trockenem Wege erfolgt die Oxydation bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im MARS-Ofen. Diese Methode geht schon auf BERZELIUS zurück; doch erst die modernen elektrischen Röhrenöfen ermöglichten ihre Ausgestaltung und Anwendung. Die Proben werden hier in einem unglasierten Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrom auf 1100–1150° erhitzt und das gebildete Kohlendioxyd in gleicher Weise wie vorhin absorbiert. Zur Entfernung etwa gebildeten Schwefeldioxyds schaltet man vor den Trockengefäßen ein Absorptionsgefäß mit fester Chromsäure ein. Die Finwagen betragen nur $\frac{1}{10}$ – $\frac{1}{5}$ von den beim CORLEIS-Verfahren üblichen: es entsprechen bei 0,2727 g Einwage je 0,01 g Zunahme 1% C. Eine Bestimmung dauert hier nur $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde.

In neuerer Zeit suchte man diese Zeit noch mehr zu verkürzen dadurch, daß man den Verbrennungsraum auf das geringste Maß verengte und damit natürlich auch die Menge des zum Überspülen des gebildeten Kohlendioxyds in die Absorptionsgefäße nötigen Sauerstoffs verringerte. So wurde die volumetrische Messung des gebildeten Kohlendioxyds ermöglicht. Hierher gehören die Apparatkonstruktionen von SZASZ, WIRTZ u. a. (vgl. z. B. Z. angew. Ch. 1913, A. 281; Chem. Ztg. 1915, 482; St. u. E. 1913, 449). Ein endgültiges Urteil über die Zuverlässigkeit dieser Apparate in allen Fällen läßt sich bis heute noch nicht abgeben.

2. Die Bestimmung des freien Kohlenstoffs. Graphit und Temperkohle lassen sich von Carbid und Härtungskohle infolge ihres verschiedenartigen Verhaltens gegen heiße verdünnte Säuren trennen. Behandelt man nämlich Roheisen mit heißer verdünnter Salpetersäure, so wird der gebundene Kohlenstoff oxydiert, während Graphit und Temperkohle als flockige Masse zurückbleiben, auf C-freiem Asbest abfiltriert und dann nach CORLEIS bestimmt oder schneller im MARS-Ofen verbrannt und bestimmt werden können.

3. Die Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs kann nicht direkt erfolgen. Man erhält seine Menge aus der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und freiem Kohlenstoff.

b) Die Bestimmung des Siliciums.

Das gesamte, im Eisen enthaltene Silicium läßt sich beim Lösen der Proben in oxydierend wirkenden Säuren in Kieselsäure überführen. Als Lösungsmittel hat sich hierbei Salpeter-Schwefelsäure (2200 ccm Wasser, 1000 ccm konz. HNO_3 und 800 ccm konz. H_2SO_4) gut bewährt. Die zunächst teilweise nur kolloidal ausgeschiedene Kieselsäure wird durch Eindampfen und Erhitzen auf 130–135° unlöslich gemacht, kann nach dem Aufnehmen mit Salzsäure und heißem Wasser abfiltriert, ausgewaschen und gewichtskonstant gemacht werden. Bei genaueren Bestimmungen trennt man von den Beimengungen durch Abrauchen mit Flußsäure und etwas verdünnter Schwefelsäure. Die Differenz gibt direkt g SiO_2 .

c) Die Bestimmung des Mangans.

Mangan wird im Filtrat von der Siliciumabscheidung, u. zw. am besten maßanalytisch nach dem VOLHARD-WOLFFschen Verfahren bestimmt. Es beruht auf der Oxydation des Manganions durch Permanganat in neutraler Lösung.

Bei der Ausführung der Bestimmung wird zunächst alles in der Lösung enthaltene Ferroeisen durch Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydiert. Zur Neutralisierung der Säure und gleichzeitigen Ausfällung des Eisens dient in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd. Der gebildete Niederschlag setzt sich rasch ab, worauf ohne weitere Filtration mit n_{10} -Permanganatlösung titriert wird.

d) Die Bestimmung des Phosphors.

Phosphor fällt man als phosphormolybdänsaures Ammonium. Man muß zu diesem Zweck sämtlichen in der Probe enthaltenen Phosphor zu Phosphorsäure oxydieren, was am besten mit konz. Kaliumpermanganatlösung geschieht. Die Fällung erfolgt nach Zusatz von Ammonnitrat mittels einer Lösung von Ammonmolybdat. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag kann titrimetrisch bestimmt werden, da phosphormolybdänsaures Ammonium zum Lösen einer ganz bestimmten Menge Alkalis bedarf. Man wird also einen gemessenen Überschuß von Lauge verwenden und den Überschuß mit Säure zurücktitrieren.

e) Die Bestimmung des Schwefels.

Beim Lösen technischer Eisensorten in konz. Salzsäure wird sämtlicher, darin enthaltener Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff frei, der, in Cadmiumacetatlösung geleitet, eine Ausscheidung von Cadmiumsulfid erzeugt. Man kann dieses mit Kupfersulfat umsetzen, das entstandene Kupfersulfid abfiltrieren, durch Rösten in CuO überführen und wägen. Schneller wird man aber in einem gemessenen Überschuß eingestellter Jodlösung lösen und ihren Überschuß mit Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator zurücktitrieren.

II. Die Analyse der Ferrolegierungen und legierten Stähle.

Die am häufigsten zur Analyse gelangenden Legierungen des Eisens sind die mit Nickel, mit Nickel und Chrom, mit Wolfram, mit Wolfram und Chrom und endlich noch die Schnelldrehstähle, die außer Wolfram und Chrom häufig Molybdän und Vanadium enthalten.

An dieser Stelle kann natürlich nur der Gang der bei der Analyse dieser Stoffe angewendeten Untersuchungsmethoden kurz beschrieben werden. Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung sowie wegen der Untersuchung anderer Legierungen muß auf die Literatur (s. S. 479) verwiesen werden.

a) Nickelstahl. Die bei der Analyse von Nickelstahl zumeist angewendete Nickelbestimmungsmethode ist die von TSCHUGAEFF-BRUNCK. Sie beruht auf der Unlöslichkeit des Nickelsalzes des Dimethylglyoxims in alkalischer oder schwachessigsaurer Lösung. Fremde Metalle stören bei der Fällung nicht. Zur Ausführung der Bestimmung löst man in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und verkokt das Chlor. Etwa ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert. Dann gibt man zur Lösung 2–3 g feste Weinsäure, jedenfalls aber so viel, daß beim Alkalischemachen mit Ammoniak keine Hydroxyde ausfallen. Zu der hierauf mit Salzsäure wieder schwach angesäuerten und nahe zum Sieden erhitzten Lösung setzt man einen geringen Überschuß von 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung und darauf Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. Dabei fällt das Nickelsalz des Dimethylglyoxims aus. Es wird in einen gewichtskonstanten GOOCH-Tiegel filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Der Niederschlag enthält 20,32% Nickel. Die anderen Bestandteile der Nickelstähle werden in der bei Flußeisen üblichen Weise bestimmt.

b) Chromnickelstahl. Nickel kann in Chromnickelstählen in gleicher Weise wie in Nickelstahl bestimmt werden. Chrom bestimmt man bei nur geringem Nickelgehalt in der Weise, daß man mittels Kaliumpermanganats oder Ammoniumpersulfats oxydiert, dann einen gemessenen Überschuß eingestellter Ferrosulfatlösung zusetzt, wodurch die Chromsäure reduziert, Ferrosalz aber in entsprechender Menge zu Ferrisalz oxydiert wird. Der Überschuß an Ferrosalz wird mittels n_{10} -KMnO₄ zurücktitriert. Bei höherem Nickelgehalt stört die grüne Farbe des Nickels bei der Titration. In diesem Fall muß das Chrom nach der Bariumcarbonatmethode von Eisen und Nickel getrennt werden und kann dann, wie beschrieben, titrimetrisch bestimmt werden.

c) Ferrowolfram und Wolframstahl. Eisenwolframlegierungen mit geringerem Wolframgehalt lösen sich in Säuren; Legierungen mit höheren Gehalten sind unlöslich. Erstere löst man in Salzsäure und oxydiert das darin enthaltene Wolfram gemeinsam mit Silicium durch Salpetersäure. Nach kräftigem Erhitzen wird alles Lösliche in Wasser gelöst, Kieselsäure und Wolframsäure abfiltriert, ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz bei etwa 900° gegläht. Die Kieselsäure wird dann in üblicher Weise mit Flußsäure abgeraucht und der Rückstand gewogen. Erscheint der so erhaltene Niederschlag noch verunreinigt, so schmilzt man mit Alkali, nimmt in Wasser auf und fällt in der schwach angesäuerten Lösung mit Benzidinchlorhydratlösung als Benzidinwolframat. Dieses wird abfiltriert, ausgewaschen, verascht und gegläht. Man wägt Wolframtrioxyd, das 79,31% Wolfram enthält. Säureunlösliches Material schließt man meist mit Natriumcarbonat-Magnesiummischung auf. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert an und verfährt weiter wie bei säurelöslichem Material. Oder man behandelt die fein gepulverte Probe mit 10–15 ccm Brom und Salzsäure bis zur vollständigen Lösung. Das überschüssige Brom wird durch Kochen vertrieben und dann, wie vorhin, mit Salpetersäure oxydiert.

d) Chromwolframstähle. In diesen Stählen kann Wolfram in gleicher Weise wie in gewöhnlichen Wolframstählen bestimmt werden. Freilich ist die ausgeschiedene Wolframsäure hier häufig durch Chrom verunreinigt, das auch bei der Fällung mit Benzidin wieder mit ausfällt. Man wird deshalb bei genaueren Bestimmungen besser Wolfram und Chrom zu Wolframat bzw. Chromat oxydieren, dann nach BERZELIUS mit Mercurinitrat fällen und durch Glühen in ein Gemisch von Wolframsäure und Chromoxyd überführen, das gewogen wird.

Chrom wird in getrennter Einwaage bestimmt. Man löst in 45–50%iger Schwefelsäure und oxydiert mit Salpetersäure. Die ausgeschiedene Wolframsäure würde aber bei der Titration des Chroms mit Ferrosulfat und Permanganat stören. Eine Trennung durch Filtrieren ist nicht angängig, da der Niederschlag Chrom mit eingeschlossen hält. Man sucht ihn deshalb durch Überführung in Phosphorwolframsäure zu lösen. Diese Umsetzung gelingt durch Zusatz von Alkali und Natriumphosphat. Nach vorsichtigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure kann mit Persulfat oxydiert und dann das Chrom in üblicher Weise titriert werden.

Der Wolframgehalt ergibt sich aus der Differenz.

e) Schnelldrehstahl. Die neueren Schnellarbeitsstähle enthalten außer Wolfram und Chrom fast alle auch Molybdän und Vanadium. Ihre Analyse erfolgt nach FETTWIS (*St. u. E.* 34, 274; *Ch. Ztrbl.* 1914, I, 1304) folgenderweise:

Wolfram wird nach dem Lösen in Salzsäure genau wie im gewöhnlichen Wolframstahl bestimmt.

Die Chrombestimmung erfolgt in gleicher Weise wie im Chrom-Wolframstahl. Man muß nur dafür sorgen, daß bei der Reduktion des Chromats durch Ferrosulfat die Lösung stark sauer ist, da nach Versuchen von FETTWIS Molybdansäure in stark schwefelsaurer Lösung durch Ferrosulfat nicht reduziert wird. Wichtig ist ferner, daß bei der Titration mit Permanganat die richtige Temperatur, u. zw. genau 35° eingehalten wird. Bei höherer Temperatur wird nämlich durch Permanganat nicht nur das überschüssige Ferrosalz oxydiert, sondern auch Vanadintetroxyd und langsam auch Chromoxyd zu Vanadat bzw. Chromat oxydiert. Man würde also zu hohe Resultate erhalten.

Um Vanadin und Molybdän bestimmen zu können, müssen vorher Eisen und Chrom entfernt werden. Zu diesem Zweck lost man 6 g Späne in Salzsäure und scheidet Wolfram, wie oben beschrieben, ab. Das Filtrat wird mit Salzsäure stark eingengt und der größte Teil des Eisens durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die wässrige Lösung wird mit Schwefelsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und etwa gebildetes Vanadintetroxyd durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Nach nochmaligem Eindampfen und darauffolgendem Verdünnen gießt man die Lösung in Natronlauge. Dadurch werden Eisen und Chrom als Hydroxyde ausgefällt, während Molybdän und Vanadin als Alkalmolybdat bzw. -vanadat in Lösung bleiben. Ein Teil der Lösung dient zur Vanadinbestimmung.

Man reduziert die Vanadinsäure durch Schwefeldioxyd oder nach E. MÜLLER (*Z. anorg. Ch.* **71**, 243) durch Salzsäure und Alkohol zu Vanadinsalz, das mit Permanganat titriert wird. Molybdän wird im andern Teil der Lösung in der Hitze durch Schwefelwasserstoff gefällt, auf einen GOOCH-Tiegel filtriert und vorsichtig gegläht, wobei das Molybdäntrisulfid in Trioxyd übergeht.

III. Die Untersuchung der Erze, Schlacken und Zuschläge.

Erze, Schlacken und Zuschläge, überhaupt alle im Eisenhüttenbetrieb vorkommenden Silicatverbindungen und Silicatverbindungen enthaltenden Stoffe sind einander sowohl hinsichtlich ihrer Hauptbestandteile wie auch hinsichtlich der zu ihrer Bestimmung dienenden Methoden recht ähnlich.

Hauptbestandteile sind SiO_2 , FeO bzw. Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , P_2O_5 und S bzw. SO_3 ; außer diesen wird häufig As und Cr , seltener Ti , Va , Cu , Pb und Sb bestimmt. Ferner interessieren stets Feuchtigkeitsgehalt und Glühverlust bzw. Glühzunahme.

Die Bestimmung der Kieselsäure erfolgt hier auf gleicher Grundlage wie bei der Bestimmung in Roheisen und schmiedbarem Eisen. Schwierigkeiten macht nur die geringe Löslichkeit der Silicatstoffe. Am besten verfährt man so, daß man die feingepulverte, möglichst gewissenhaft entnommene Probe 2–3 Stunden mit konz. Salzsäure in der Wärme digeriert und nach dem Verdünnen vom Ungelösten abfiltriert. Das Filter wird verascht, gegläht und durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat aufgeschlossen. Die mit dem Filtrat vereinigte Lösung der Schmelze wird eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt, zur Abscheidung der Kieselsäure kräftig erhitzt und in gleicher Weise, wie unter *I b* beschrieben, weiter behandelt.

Im Filtrat von der Kieselsäure wird Mangan und Phosphor nach den gleichen Verfahren wie in technischen Eisensorten bestimmt.

Die Eisenbestimmung erfolgt ebenfalls in dieser Lösung durch Titration mit Permanganat. Man reduziert nach REINHARDT-ZIMMERMANN sämtliches Eisen unter Anwendung eines möglichst geringen Überschusses von Zinnchlorürlösung zu Ferroeisen. Das zuviel zugegebene Zinnchlorür wird durch Mercurichlorid unschädlich gemacht, worauf man verdünnt und unter Zusatz von Mangansulfat-Phosphorsäurelösung mit n_{10} - $KMnO_4$ titriert. Der in der Probe schon als Ferroeisen enthaltene Teil des Eisens muß natürlich in getrennter Einwaage bestimmt werden. Man löst unter Luftabschluß und titriert direkt nach Zusatz von Mangansulfat-Phosphorsäurelösung mit Permanganat.

Die Bestimmung der Tonerde erfolgt am besten durch Abscheidung als Phosphat. Versetzt man nämlich eine neutrale, Aluminium und Eisen enthaltende Lösung mit Natriumphosphat und Essigsäure, fügt dann Natriumthiosulfat zu und kocht, so scheidet sich alles Aluminium als Aluminiumphosphat aus, das getrocknet, gegläht und gewogen werden kann.

Zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums muß man vorher die Schwermetalle entfernen. Das geschieht am besten nach der Acetatmethode, einem Verfahren, das zwar in der Ausführung nicht ganz einfach ist, das aber unbeschadet der Genauigkeit der Resultate nicht durch ein anderes Verfahren ersetzt werden kann. Es beruht auf der Tatsache, daß Ferri-, Aluminium- und Titanacetat in verdünnter Lösung in der Wärme hydrolytisch in Essigsäure und basische unlösliche Acetate zerlegt werden, während die Acetate der wertigen Metalle unzerlegt in Lösung bleiben. Vor der Ausführung der Acetatfällung muß alles Eisen mit Salpetersäure zu Ferrieisen oxydiert werden. Dann neutralisiert man vorsichtig mit Natriumcarbonat bis zur eben beginnenden Trübung, doch dürfen sich keine Hydroxyde abscheiden. Man fügt einige Tropfen Essigsäure, dann 3 g Natriumacetat zu und kocht auf. Dabei fallen die basischen Salze zusammen mit aller Phosphorsäure aus. Man filtriert und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Im Filtrat scheidet man das Mangan durch ein paar Tropfen Brom und Erhitzen als Mangansuperoxydhydrat aus, das abfiltriert wird.

Zur Ausscheidung des Calciums versetzt man das Filtrat in der Siedehitze mit Ammoniak im Überschuß und darauf mit Ammoniumoxalat. Nach 12 Stunden hat sich alles Calciumoxalat abgeschieden, das abfiltriert und in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Man kann so die mit dem Calcium verbundene Oxalsäure mittels Permanganats maßanalytisch bestimmen und daraus auf die Menge des Calciums schließen.

Zur Bestimmung des Magnesiums setzt man zum Filtrat vom Calciumoxalat einen Überschuß von Natriumphosphatlösung und etwas Ammoniak. Nach mehrstündigem Stehen hat sich alles Magnesium-Ammoniumphosphat ausgeschieden, das abfiltriert, gegläht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen wird.

Schwefel wird in getrennter Einwaage bestimmt. Man schließt in oxydierend wirkender Schmelze auf und führt so allen Schwefel in Sulfat über, das mit Bariumchlorid gefällt wird und als Bariumsulfat zur Wägung gelangt.

Arsen kann von den übrigen Bestandteilen getrennt werden, da Arsentrichlorid in Salzsäuredämpfen flüchtig ist. Man löst 3–5 g mittels Kaliumchlorats und Salzsäure und destilliert dann unter Zufügung von 1 g Kaliumbromid und 3 g Hydrazinsulfat. Im Destillat bestimmt man das Arsen am besten nach GEORGY (*Z. anal. Ch.* **1893**, 413; *B.* **1910**, 1218) durch Titration mit n_{10} -Kaliumbromatlösung unter Anwendung von einem Tropfen Methylorangelösung 1:1000 als Indicator, wobei man auf farblos titriert.

Chrom ist vornehmlich in Chromeisenerzen zu bestimmen. Man schließt diese Erze mit Natrium-superoxyd auf. Dabei wird das enthaltene Chrom sofort in Chromat übergeführt und kann in der Lösung der Schmelze in üblicher Weise mit Ferrosulfat und Permanganat titriert werden.

Wegen der Bestimmung von Titan, Vanadin, Kupfer, Blei und Antimon muß hier auf die nachstehende Literatur verwiesen werden.

Literatur: A. LEDEBUR, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. Braunschweig 1911. — C. KRUG, Die Praxis des Eisenhüttenchemikers. Berlin 1912. — BAUER-DEISS, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Berlin 1912. — VITA-MASSONEZ, Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten und deren Nebenbetriebe. Berlin 1913. Fr. Heinrich.

Wirtschaftliches¹. Der Wert der Welterzeugung an Kohlen und Roheisen beträgt das 6fache der Weltausbeute an Gold und Silber, die für 1912 auf 2517 Millionen Mark berechnet wurde. Im Jahre 1913 wurden in der ganzen Welt 80 *Million. t* Roheisen erzeugt, was einem Ladegewicht von 8 Millionen Eisenbahnwagen gleichkommt.

Den gewaltigen Aufschwung des Eisengewerbes kennzeichnet Abb. 225, welche die Roheisenerzeugung verschiedener Länder von 1870–1913 darstellt. Im Jahre 1870 hatte Großbritannien die unbestrittene Führung sowohl in Europa als auch in allen überseeischen Ländern. Deutschlands Roheisenerzeugung steigt nach der

erfolgreichen Durchführung des Krieges von 1870/71 stetig an, und vom Jahr 1901 ab wird in Deutschland mehr Roheisen erblasen als in England. In Amerika sehen wir infolge der Erschließung überaus reicher Kohlen- und Erzfelder ein fast beängstigendes Ansteigen der Produktionszahlen, das umso bemerkenswerter ist, als die Vereinigten Staaten infolge des riesigen Eisenbedarfs ihres jungfräulichen Landes fast die gesamte Erzeugung selbst aufnehmen.

1913 hatte Amerika mit einer Erzeugung von 31,5 *Million. t* die Führung, dann folgt Deutschland mit 19,3, England mit 10,7, Frankreich mit 5 und Rußland mit 4,7 *Million. t*. Geringere Erzeugungsziffern weisen noch Belgien mit 2,5 und Österreich-Ungarn mit 2,3 *Million. t* auf.

In der Erzeugung des schmiedbaren Eisens ist infolge der fortschreitenden Verdrängung des Schweißverfahrens durch das Flußeisen eine Produktionsverschiebung eingetreten. Im Jahre 1888 wurden auf der ganzen Erde 8¼ *Million. t* Schweißeisen und nahezu die gleiche Menge, 9¼ *Million. t* Flußeisen erzeugt. Heute ist die Flußeisenerzeugung auf 75 Millionen gestiegen, während die Schweißisenerzeugung, worüber genaue Zahlen nicht mehr vorliegen, stark zurückgegangen ist.

Die Roheisenproduktion betrug ferner:

<i>Million. t</i>	Amerika	Deutschland	England
1914	23,42	14,39	9,01
1915	30,13	11,79	8,80

Die deutsche Flußstahlerzeugung belief sich

1914 auf 14,95 *Million. t*
1915 „ 13,19 „ „

Über die Eisenindustrie in den einzelnen Ländern geben nachfolgende Zusammenstellungen Aufschluß.

I. Deutschland und Luxemburg. Unter den deutschen Eisenerzen nimmt die in Lothringen-Luxemburg geförderte Minette mit 30–31 % Fe in bezug auf die geförderten Mengen die erste Stelle ein. Von den übrigen Erzen sind noch Braun-, Rot- und Spateisenstein zu nennen, die in Siegerland-Nassau gefördert werden. Von den 44 *Million. t* Erz, die 1912 in Deutschland verhüttet wurden, mußten 12 *Million. t*, also etwa 27 %, aus dem Ausland eingeführt werden. An der Gesamteinfuhr sind Schweden, Spanien und Frankreich ungefähr zu gleichen Teilen mit je 28 % beteiligt. Der Rest, also 16 %, wird aus Algier und Tunis, Rußland, Österreich-Ungarn und Neufundland eingeführt.

Die einzelnen deutschen Bezirke haben folgenden Anteil an der Eisenerzförderung und Roheisenerzeugung (1913).

	Eisenerzförderung	Roheisenerzeugung
Rheinland, Westfalen ohne Saarbezirk und Siegerland . . .	1,2 %	42,5 %
Siegerland, Lahnbezirk und Hessen-Nassau	10,7 %	5,1 %
Schlesien	0,7 %	5,2 %
Mittel- und Ostdeutschland . .	8,1 %	5,2 %
Bayern Württemberg, Thüringen }		1,6 %
Saarbezirk	—	7,1 %
Lothringen und Luxemburg . .	79,3 %	33,3 %

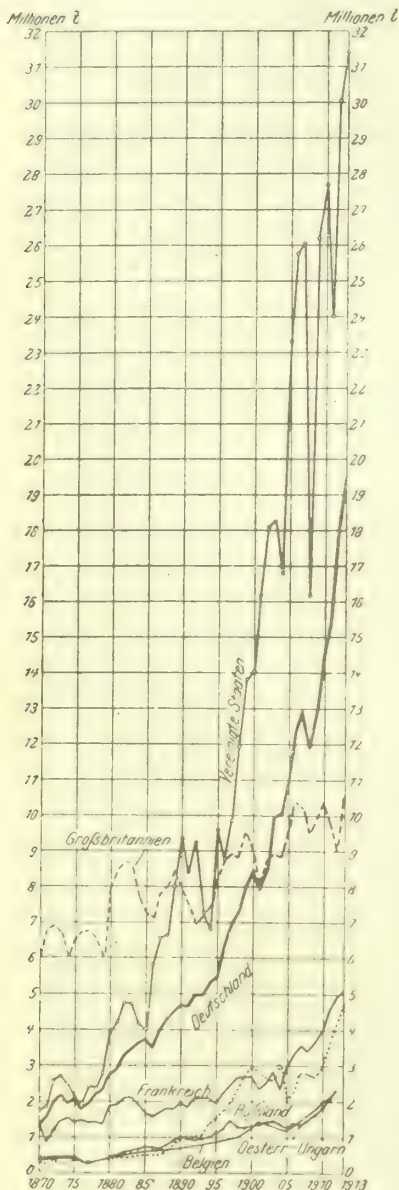


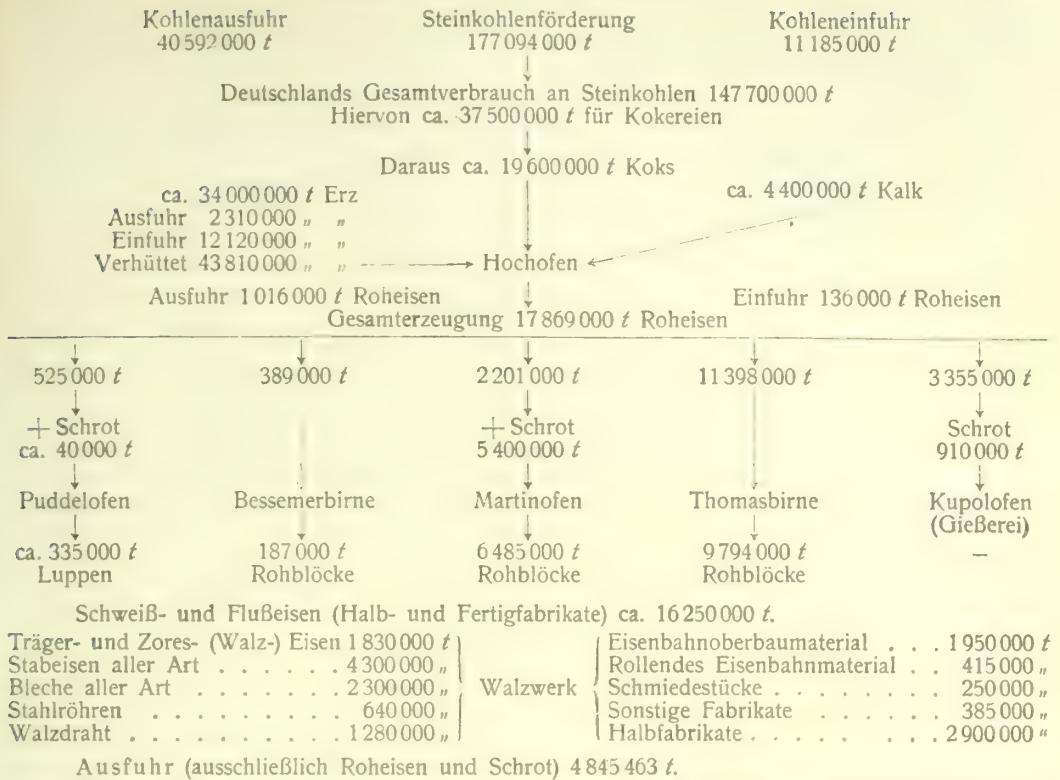
Abb. 225.

Roheisenerzeugung in den hauptsächlichsten Ländern.

Ein Gesamtbild der deutschen Eisen- und Stahlerzeugung im Jahre 1912 gibt die folgende Zusammenstellung.

¹ Nach: Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens.

Deutschlands Eisenerzeugung 1912.



Ausfuhr (ausschließlich Roheisen und Schrot) 4 845 463 t.

Bezüglich des Manganerzbezugs ist Deutschland wie alle übrigen eisenerzeugenden Länder auf Rußland, Brasilien und Indien angewiesen.

II. Großbritannien. Die günstige geographische Lage des Inselreiches und der Reichtum an Kohle und Erz, die im Gegensatz zu Deutschland in unmittelbarer Nachbarschaft gefunden werden, hatten Großbritannien während eines langen Zeitraums die erste Stellung gesichert. Heute ist England durch die Abnahme seines Eisenerzbestandes in steigendem Maße auf die Einfuhr angewiesen.

Im Jahre 1912 wurden 14 *Million. t* Erz gefördert und 7 *Million. t* eingeführt, davon etwa 70% aus Bilbao in Spanien.

Über den Anteil der einzelnen Bezirke an der Eisenerzförderung und Roheisenerzeugung geben die folgenden Tabellen Aufschluß.

Eisenerzförderung Großbritanniens 1912.

Schottland	579 091 t
Cumberland und Lancashire	1 593 522 "
Yorkshire N. Riding (Cleveland)	5 240 975 "
Staffordshire	809 598 "
Lincolnshire	2 057 534 "
Northamptonshire	2 568 285 "
Andere Bezirke	1 100 678 "
Irland	61 364 "
	<u>14 011 047 t</u>

Unter den Bezirken, die an der Roheisenerzeugung beteiligt sind, nimmt der Clevelandbezirk in Yorkshire die erste Stelle ein. Hier werden 38% des Eisens erschmolzen. Dann folgt Schottland mit 14% und Südwales mit 7,4%. Letzter Bezirk ist von besonderer Wichtigkeit wegen der Erzeugung des Weißblechs, das mit einer Ausfuhrziffer von 500 000 t einen wichtigen Faktor in der englischen Eisenindustrie bildet.

Großbritanniens Rohstahlerzeugung betrug im Jahre 1913 1 626 312 t Bessemerblöcke, 3 872 364 t sauren und 2 287 822 t basischen Martin Stahl.

III. Frankreich. Neben den Erzvorkommen in der Normandie und Bretagne ist Lothringen das wichtigste Erzgebiet Frankreichs, und die hier geförderte Minette ist die Grundlage der seit 1900 stark entwickelten französischen Eisenindustrie. Der zum Hochofenbetrieb erforderliche Koks wurde zum größten Teil aus Deutschland eingeführt.

In dem Bezirk von Longwy, Briey und Nancy wurden 1913 ca. 20 *Million. t* Minette gefördert, d. i. 92% der gesamten französischen Eisenerzförderung. Fast 10 *Million. t* Erz führte Frankreich im gleichen Jahre aus; doch ist man bestrebt, durch große Neuanlagen im ostfranzösischen

Erzgebiet selbst als auch in den Kohlenzentren der Provinzen Nord und Pas de Calais die Schwerindustrie zu stärken. Von den im Jahre 1913 erzeugten 5,1 *Million. t* Roheisen entfielen 69,3% auf den Osten und 17,1% auf den Norden.

Die Flußeisenerzeugung betrug 1913 2,993 *Million. t*.

IV. Rußland. Russlands Eisenerzförderung und Roheisenerzeugung betrugen im Jahre 1912:

Bezirk	Eisenerzförderung	Roheisenerzeugung
Krivoi-Rog } im Süden	5 358 553 <i>t</i>	2 839 949 <i>t</i>
Kertsch }	413 104 „	
Weichselgebiet	293 857 „	392 218 „
Moskauer Gebiet	291 236 „	135 791 „
Norden	4 095 „	1 032 „
Kaukasus	655 „	—
Ural	1 845 863 „	828 648 „
Sibirien	1 474 „	—
	<u>8 208 837 <i>t</i></u>	<u>4 197 638 <i>t</i></u>

An Rohstahl wurden 4 436 326 *t* erzeugt.

Die Erzschatze im Süden Rußlands lassen einen Aufschwung des russischen Eisengewerbes erwarten. Für die Gegenwart ist von großer Wichtigkeit die Förderung von Manganerzen, die sich hauptsächlich im Gouvernement Kutais befinden, über den Hafen Poti ausgeführt und deshalb Potierze genannt werden. 1913 betrug die Ausfuhr über 1 *Million t* im Wert von 11,3 Millionen Rubel.

V. Österreich-Ungarn. Von den Fundorten der Eisenerze sind zu nennen: der historische steirische Erzberg (Spateisenstein und Brauneisenstein), Nucitz in Böhmen, Gömör und Hunyad in Ungarn und Varés in Galizien. Die Förderung betrug im Jahre 1912 5 000 000 *t*, dem eine Einfuhr von nahezu 1 *Million t* gegenübersteht. Hieraus wurden gewonnen 2 313 000 *t* Roheisen.

Die Stahlerzeugung belief sich im Jahre 1913 auf 42 581 *t* Bessemerstahl, 232 900 *t* Thomasstahl, 228 319 *t* Martinstahl, 71 319 *t* Puddelleisen, 52 000 *t* Tiegel- und Elektrostahl, zusammen 268 219 *t*.

VI. Schweden. Schwedens Eisenerzförderung und Roheisenerzeugung betrug im Jahre 1912:

Eisenerzförderung	Eisenerzausfuhr	Roheisenerzeugung	Rohstahlerzeugung
6 699 226 <i>t</i>	5 520 653 <i>t</i>	699 800 <i>t</i>	660 200 <i>t</i>

Der weitaus größte Teil der schwedischen Erze wird hiernach ausgeführt, u. zw. sowohl die phosphorarmen Erze von Kiruna und Gellivara als auch die phosphorhaltigen Erze von Grängesberg, die sämtlich wegen ihres hohen Eisengehalts in allen eisenerzeugenden Ländern gesucht und hoch bewertet sind. Die im Land verbleibenden Erze des Dannemorabezirks dienen zum Erblasen des berühmten schwedischen Holzkohlenroheisens.

VII. Belgien leidet an einem Erz hunger und ist fast vollkommen auf den Bezug ausländischer Erze angewiesen, die mit einheimischen und eingeführten Kohlen und Koks verhüttet werden. Die günstige Weltlage Belgiens macht es trotz seiner geringen Ausdehnung zu einem wichtigen Eisenproduzenten, der zum großen Teil auf die Ausfuhr angewiesen ist.

Die Roheisenerzeugung belief sich im Jahre 1913 auf 2 476 530 *t*; an Flußeisen und Stahl wurden insgesamt 4 753 060 *t* gewonnen, wovon 1 313 939 *t* ausgeführt wurden.

VIII. Spanien befindet sich bezüglich der Verhüttung der Erze in ähnlicher Lage wie Schweden, indem von den im Jahre 1912 geförderten 9 133 000 *t* Erz nur etwa 1 *Million t* im Land selbst verarbeitet wurden, der Rest aber ausgeführt wird. Roheisen- und Stahlerzeugung sind unbedeutend.

IX. Italien ist in bezug auf den Brennstoffbezug vollkommen auf das Ausland angewiesen. Auch die Eisenerzförderung mit 582 066 *t* im Jahre 1912 (fast ausschließlich Elba) ist nicht so bedeutend, daß sie dem steigenden Bedarf der stetig wachsenden Eisenindustrie nachkommen kann. Es wurde deshalb Roheisen und Stahl in großem Maße zur Weiterverarbeitung eingeführt. Einer Roheisenerzeugung von 379 989 *t* stand eine Einfuhr von 267 479 *t* gegenüber. An Eisen und Stahl wurden 919 411 *t* gewonnen und 12 711 *t* eingeführt.

X. Norwegen ist das erste Land, das zur elektrischen Roheisenerzeugung aus den Erzen übergegangen ist, was in seiner Kohlenarmut begründet ist, der ein großer Kraftüberschuß in den Wasserfällen gegenübersteht.

XI. Die Vereinigten Staaten von Nordamerika nehmen unter den eisenerzeugenden Ländern die erste Stelle ein. Reiche Kohlen- und Erzvorräte in ausgezeichneter Beschaffenheit, die Funde von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen in unübersehbarer Ausgiebigkeit sowie die günstigen Tarifverhältnisse haben der Eisenindustrie zu ihrer Weltmachtstellung verholfen. Im Jahre 1913 wurden 62 972 124 *t* Eisenerz gefördert, davon 84,5% im Gebiet des Oberen Sees, das somit $\frac{3}{4}$ der amerikanischen Hochöfen mit Erz versorgt.

Die Roheisenerzeugung betrug im gleichen Jahre 31 461 762 *t*; in Pennsylvania wurden hiervon 12, in Ohio 7 und in Illinois 3 *Million. t* erblasen.

An Stahlerzeugnissen weist das Jahr 1913 31,8 *Million. t* auf.

Verwendung. Wie bereits auf S. 326 erwähnt, wird das technische Eisen in Roheisen und schmiedbares Eisen eingeteilt.

Ist das Roheisen zu Gußwaren verarbeitet, so bezeichnet man es als Gußeisen. Zur Formgebung auf dem Wege des Gießens wird das Roheisen meist in

Kupolöfen, weniger häufig für besondere Zwecke in Gießereiflammöfen umgeschmolzen. Kupolöfen sind Schachtöfen, in denen das zu schmelzende Roheisen, stets ein Gemisch verschiedener Roheisensorten (s. S. 396), die Gattierung, mit Koks geschmolzen wird. Aus wirtschaftlichen Gründen schmilzt man auch Gußeisenabfälle (Brucheisen, Gußbruch) sowie in manchen Fällen Abfälle aus schmiedbarem Eisen (Schrot) mit ein. Neuerdings ist es auch gelungen, durch Brikettieren Bohr- und Drehspäne zu verwerten (Spänebriketts). Sind die Erzeugnisse vollständig grau (vgl. S. 398) und damit der Bearbeitung durch Schneidwerkzeuge zugänglich, so bezeichnet man das Material als Grauguß (z. B. zur Herstellung von Dampfzylindern, Maschinenrahmen, Säulen u. dgl.). Ist dagegen durch absichtlich rasche Abkühlung das Gußstück stellenweise weiß (vgl. S. 399) und dementsprechend sehr hart geblieben, so nennt man es Hartguß (z. B. zur Herstellung von Polierwalzen, sog. Hartgußwalzen für die Papierindustrie und Weißblechfabrikation).

In seltenen Fällen benutzt man auch direkt das vom Hochofen kommende flüssige Roheisen zur Herstellung von Gußwaren, dann allerdings unter Anwendung eines Mischers (z. B. beim Röhrenguß). Derartiges Metall bezeichnet man wohl als Guß erster Schmelzung im Gegensatz zu dem zuerst besprochenen Guß zweiter Schmelzung.

Die Verarbeitung des schmiedbaren Eisens geschieht durch Gießen sowie Warm- und Kaltformgebung.

Schmiedbares Eisen, welches in Formen gegossen ist, heißt Stahlformguß (Stahlfassonguß), wobei jedes Verfahren zur Erzeugung von schmiedbarem Eisen Verwendung finden kann. Haberland-, Meteor-, Mitis- und Reformstahlguß sind Bezeichnungen für sehr kohlenstoffarmen Stahlformguß, dessen Herstellung im Tiegel erfolgte.

Die Warmformgebung durch Schmieden mit Schmiedehämmern, Pressen mit Schmiedepressen und Walzen mit Walzwerken beruht auf der Bildsamkeit des schmiedbaren Eisens bei hoher Temperatur. Die geeignete Temperatur wird dem Eisen in Wärmöfen (Tieföfen, Rollöfen, Stoßöfen, Schweißöfen) erteilt.

Die vom Stahlwerk erzeugten Rohblöcke und Brammen (Blöcke von rechteckigem Querschnitt für die Herstellung von Blech) werden entweder zu Fertigerzeugnissen (Stabeisen von verschiedenen Querschnitten, rund, quadratisch, flach; ferner Schienen, Baueisen, Träger, Bleche, Walzdraht u. s. w.) ausgewalzt oder zunächst zu Halbzeug (z. B. vorgewalzte Blöcke, vorgewalzte Brammen, Platinen — sehr breite Flachstäbe zur Feinblecherzeugung — Knüppel — Quadratstäbe), aus dem in einem besonderen Fabrikationsgang die erwähnten Fertigerzeugnisse hergestellt werden.

Zur Kaltformgebung durch Ziehen, Drücken und Kaltwalzen verwendet man Walzdraht, Bleche, die sich in kaltem Zustand infolge ihrer Hämmerbarkeit zu feinen Drähten bzw. Hohlkörpern verarbeiten lassen. Diese Arbeit muß infolge der Kalthärtung (s. S. 339) häufig durch Glühen unterbrochen werden.

Da das Eisen der wichtigste technische Baustoff¹ auch für die Apparatur der chemischen Industrie ist, ist die Kenntnis seines Verhaltens gegenüber den in ihm herzustellenden Chemikalien von höchster Wichtigkeit. Doch lassen sich hierüber kaum Direktiven von allgemeiner Gültigkeit aufstellen, da die Eigenschaften der technischen Eisensorten nicht nur je nach ihrer Zusammensetzung, sondern auch je nach den angewendeten Methoden der Formgebung und Wärmebehandlung sowie endlich je nach den physikalischen Versuchsbedingungen außerordentlich schwanken.

¹ Bearbeitet von J. PATECK.

Die gewöhnlichen Eisensorten, Guß- und Schmiedeeisen, werden überall dort angewendet, wo die Verarbeitung von Alkalien oder starken Säuren in Betracht kommt. Gegen kalte Schwefelsäure über 60° B \acute{e} , gegen Oleum und Mischsäuren (Gemische von konz. Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure oder Oleum) ist sowohl Guß- wie auch Schmiedeeisen außerordentlich widerstandsfähig, und es können zum Lagern schmiedeeiserne und gußeiserne Kessel und zum Transport gewöhnliche Gasrohre angewendet werden. Gegenüber heißer Schwefelsäure, die eine Stärke von mindestens 60° B \acute{e} aufweist, ist Gußeisen sehr beständig. Das wichtigste Problem ist jedoch, Eisenlegierungen zu finden, die gegenüber Salpetersäure haltbar sind. In Salpetersäure höherer Konzentration geht das Eisen aus dem unedlen in einen edlen Zustand über, welche Erscheinung man als „Passivität“ bezeichnet. Die Passivität des Eisens wird nach den Untersuchungen von R. BORCHERS (Säurebeständige Legierungen, Dissertation Aachen 1914) durch Legierung des Eisens mit Metallen der Platingruppe oder mit den Metallen Chrom, Wolfram, Molybdän befördert, so daß derartige Legierungen schneller und dauerhafter passivierbar sind als das gewöhnliche Eisen. Eisen-Chromlegierungen werden von HANS EICHELER, Wesseling bei Köln, zur Konstruktion von Zentrifugalpumpen für verdünnte, heiße Salpetersäure angewendet. Andere säurefeste Eisensorten werden von GEBR. BORCHERS, Goslar a. H., in Handel gebracht. Eine andere Art säurefester Legierungen ist das siliciumreiche Gußeisen, welches durch Zusatz von Ferrosilicium zum Gußeisen hergestellt wird. Mit steigendem Gehalt an Silicium erhöht sich die Beständigkeit der Legierung gegenüber verdünnter Salpetersäure. Andererseits aber nimmt auch die Sprödigkeit der Legierung zu, so daß Legierungen mit einem Siliciumgehalt von über 10% sich nur außerordentlich schwer gießen lassen und gegen Temperaturschwankungen nicht widerstandsfähig sind. Der gewöhnliche Siliciumguß enthält meist 2–4% Silicium. Legierungen, welche 60% Chrom, 35% Eisen und 2–3% Molybdän enthalten, sind nicht nur in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, sondern auch in verdünnter Salpetersäure, selbst wenn ihr Alkalichlorid zugefügt wird, unlöslich, ja sie widerstehen sogar siedendem Königswasser (W. BORCHERS und PH. MONNARTZ, *D. R. P.* 246035 sowie *Z. angew. Ch.* 26, I, 3 [1913]).

Gußeiserne Gefäße, in denen Ätznatron andauernd geschmolzen wird, werden zerstört, indem sich ein Eisenhydroxyd, $H_2Fe_2O_4$, bildet (H. BRUNCK und C. GRAEBE, *B.* 13, 725 [1880]). 5% iger Nickelstahl widersteht aber heißer Natronlauge vorzüglich.

Literatur: L. BECK, Die Geschichte des Eisens. Braunschweig 1913. — TH. BECKERT, Leitfaden zur Eisenhüttenkunde. Berlin 1900. — BREFARLEY-SCHAFER, Die Wärmebehandlung der Werkzeugstähle. Berlin 1913. — C. BRISKER, Einführung in das Studium der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1908. — H. H. CAMPBELL, The Manufacture and Properties of iron and steel. New York und London 1907. — C. DICHMANN, Der basische Herdofenprozeß. Berlin 1910. — F. ERBREICH, Einführung in die Eisenhüttenkunde. Leipzig 1913. — TH. GEILINKIRCHEN, Grundzüge des Eisenhüttenwesens. Berlin 1911. — W. GIESEN, Die Spezialstähle in Theorie und Praxis. Freiburg 1909. — F. GIOLITTI, La cémentation de l'acier. Paris 1914. — F. W. HARBORD, The Metallurgy of steel. London 1905. — F. W. HARBORD und J. W. HALL, The Metallurgy of steel. London 1911. — A. H. HIORNS, Steel and iron. London 1903. — H. M. HOWE, The Metallurgy of steel. New York 1890. — HÜTTE, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, herausgegeben vom AKADEMISCHEN VEREIN HÜTTE. Berlin 1910. — E. JAPING, Die Darstellung des Eisens und der Eisenfabrikation. Wien und Leipzig 1913. — H. JÜPTNER v. JONSTORFF, Das Eisenhüttenwesen. Leipzig 1912. — A. LEDBUR, Handbuch der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1906. — H. F. LICHT, Die Darstellung des Roheisens. Leipzig. — G. MARS, Die Spezialstähle. Stuttgart 1912. — H. NOBLE, Fabrikation de l'acier. Paris 1905. — B. OSANN, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1915. — F. RIISER, Das Harten des Stahles. Leipzig 1913. — W. C. ROBERTS-AUSTEN, An Introduction to the study of metallurgy. — W. RODENHAUSER und J. SCHÖNAWA, Elektrische Öfen in der Eisenindustrie. Leipzig 1911. — R. STOUGHTON, The Metallurgy of iron and steel. New York 1911. — O. THALLNER, Werkzeugstahl, Konstruktionsstahl. Freiburg 1904. — TH. TURNER, The Metallurgy of iron and steel. London 1908. — VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, Gemeinschaftliche Darstellung des Eisenhüttenwesens. Düsseldorf. — WEDDING, Grundriß der Eisenhüttenkunde. Berlin 1907. — J. WRIGHT, Electric furnaces and their industrial applications. London 1904.

P. Goerens und K. Quasebart.

Eisenbeize ist die färbetechnische Bezeichnung für Eisenacetat (s. Essigsäure) und Eisennitrat (s. Eisenverbindungen). Über Verwendung s. Färberei. *F. Wirth.*

Eisenfarben. Zu den gelben Eisenfarben gehören Ocker (*Z. angew. Ch.* 1914, II, 63) und Terra di Siena (s. Erdfarben); Sideringelb s. Chromfarben (Bd. III, 532). Rote Eisenfarben kommen zum Teil fertig gebildet in der Natur vor, wie z. B. roter Bolus (s. Erdfarben) oder werden durch entsprechende Bearbeitung natürlich vorkommender Eisenerze gewonnen, wie z. B. Eisenmennige, Englischrot, Caput mortuum (s. Eisenverbindungen). Blaue Eisenfarben, wie z. B. Berlinerblau, Eisenblau, Pariserblau, Stahlblau sowie die minderwertigen Berlinerblausorten, wie Erlangerblau, Fingerhutblau, Hamburgerblau, Neublau, werden künstlich erzeugt (s. Cyanverbindungen, Bd. III, 620). Sie dienen vielfach zur Herstellung grüner Mischfarben, z. B. der Zinkgrüne (s. Bd. III, 538). *F. Wirth.*

Eisen(haltige)-Bronze. Eigentliche Eisenbronzen, d. h. Kupfer-Zink-Eisenlegierungen, kommen selten vor; dagegen enthält eine Reihe von Bronzen 1–2% Eisen (Brass World, 1905, 399; The Foundry, 1908, 30 ff.; Gießerei-Zeitung 1908, 651). Sie finden zur Herstellung von Schiffspropellern ausgedehnte Verwendung.

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Zusammensetzung einiger Schiffspropellermaterialien:

Kupfer	56,00 %	58,6 %	Aluminium	0,5 %	—
Zink	42,4 %	37,2 %	Mangan	3,12 %	0,42 %
Eisen	1,25 %	2,02 %	Blei	—	0,72 %
Zinn	0,75 %	1,2 %			

Oberhoffer.

Eisenlegierungen, physikalische, technologische und Gebrauchseigenschaften s. unter Eisen, Bd. IV, 324. Über die Herstellung von Chromeisen (Ferrochrom) s. Bd. III, 523; Manganeisen (Ferromangan) s. Mangan sowie Eisen, Bd. IV, 333; Molybdäneisen (Ferromolybdän) s. Molybdän; Phosphoreisen (Ferrophosphor) s. Phosphor; Siliciumeisen (Ferrosilicium) s. Silicide sowie Eisen, Bd. IV, 331; Titaneisen (Ferrotitan) s. Titan; Vanadineisen (Ferrovanadin) s. Vanadin; Wolframeisen (Ferrowolfram) s. Wolfram.

Eisenpräparate. Zu unterscheiden sind Eisenpräparate für äußerlichen und innerlichen Gebrauch. Erstere beruhen auf der Eigenschaft der Ferrisalze, Blut zur Koagulation zu bringen und dadurch blutstillend zu wirken. Es handelt sich hier im wesentlichen nur um das Ferrichlorid und seine Verbindungen, wie z. B. Ferripyrin.

Viel ausgedehnter ist die Verwendung des Eisens zum innerlichen Gebrauch bei Bleichsucht und Anämie. Über die Theorie der Eisenwirkung, ob das Eisen direkt zum Aufbau der roten Blutkörperchen dient oder ob es gewissermaßen nur als Katalyt diesen Aufbau fördert, darüber sind die Ansichten noch geteilt. Tatsache ist jedenfalls, daß Eisenpräparate für den genannten Zweck seit altersher mit bestem Erfolg verwendet werden.

In Frage kommen zunächst die anorganischen und organischen Eisensalze, von denen eine ganze Reihe offizinell ist. Sie werden meist in Form von Pillen verordnet; auch die sog. aromatische Eisentinktur (Eisenzuckerlösung) wird viel angewendet. Hierher gehören auch die natürlichen und künstlichen Eisenwässer.

Die Reizwirkungen auf Magen und Darm, die durch die Eisensalze häufig hervorgerufen werden, suchte man durch Anwendung von Präparaten zu mildern bzw. zu vermeiden, in denen das Eisen an Eiweißstoffe gebunden war — vom einfachen, durch Fallen von Eiweißlösung mit Eisenoxychloridlösung gewonnenen Ferrum albuminatum bis zu komplizierteren Verbindungen, wie Ferratin und unzähligen anderen mehr. Von da war es nur ein weiterer Schritt, das Eisen gleich in der Form zu verabreichen, in der es hauptsächlich im Organismus vorkommt, nämlich als Hämoglobin. Die Zahl auch dieser „Blutpräparate“ ist außerordentlich groß. Nach Urteil der Kliniker haben aber, soweit die reine Eisenwirkung in Frage kommt, weder die Blutpräparate noch die Eiseneiweißverbindungen Vorzüge vor den Eisensalzen.

Die Berechtigung der unzähligen, bereits vorhandenen und immer wieder neu auftauchenden Präparate ist lediglich darin zu suchen, daß man angesichts der verhältnismaßig langen Dauer von

Eisenkuren bestrebt ist, mit den Mitteln möglichst abzuwechseln und den Magen und Darm tunlichst wenig belästigende Kombinationen anzuwenden.

Die wichtigsten Eisenpräparate sind unter „Eisenverbindungen“ (Bd. IV, 486) bzw. unter den betreffenden Stichworten eingehender behandelt. Zernik.

Eisensajodin (Bayer und M. L. B.). Basisches Ferrisalz der Jodbehensäure; rotbraunes Pulver mit 25% J und 5,7% Fe. Im Handel in Form von Schokoladetabletten à 0,5 g. Empfohlen an Stelle der anorganischen Jodeisenpräparate (vgl. Sajodin).

Dargestellt nach D. R. P. 202353 durch Einwirkung von Eisenoxychloridlösung auf Jodbehensäure in wässrig-alkoholischer Lösung. Zernik.

Eisensilicide s. Eisen und Silicide.

Eisen-Somatose (Bayer). Somatose (s. d.) mit 2% Fe in organischer Bindung. Im Handel als Pulver und in flüssiger Form. Zernik.

Eisenverbindungen. Eisen bildet 3 Reihen von Verbindungen, die sich auf die Oxyde FeO_3 , Fe_2O_3 und FeO zurückführen lassen. Die höchste Verbindungsstufe entspricht einem Säureanhydrid. Die von diesem abgeleiteten Salze der Eisensäure, der Formel FeO_4Me_2 entsprechend, gleichen denen der Chromsäure und Mangansäure, sind aber viel weniger beständig. Das Ferroion ist im reinen Zustand nahezu farblos. Die meisten Salze, welche Ferroion enthalten, zeigen eine grünliche Färbung, die gewöhnlich als die des Ferroions angesehen wird; indessen scheint sie zum größten Teil durch die Gegenwart einer Spur Ferriion veranlaßt zu sein, da zwischen beiden dunkelgefärbte Verbindungen vorhanden sind, die bereits in geringster Menge die grüne Färbung hervorbringen. Ferrosalze kann man leicht durch Bromwasser, Salpetersäure, Kaliumchlorat und Salzsäure zu Ferrisalzen oxydieren, letztere umgekehrt durch Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, schweflige Säure etc. zu ersteren reduzieren (E. MÜLLER, *Z. Elektrochem.* **14**, 76 [1908]; W. F. GREEN, *J. Phys. Ch.* **12**, 389 [1908]). Die Cyanide $Fe(CN)_2$ bzw. $Fe(CN)_3$ bilden mit 4 bzw. 3 Mol. Cyankalium Doppelverbindungen, in denen sowohl das Eisen wie das Cyan maskiert ist, d. h. durch die üblichen Ionenreagenzien nicht nachgewiesen werden kann. Fe und CN haben sich hier zu einem komplexen Ion, dem 4wertigen Ferrocyan, bzw. dem 3wertigen Ferricyan vereinigt (s. Cyanverbindungen, Bd. III, 594).

Nachweis des Eisens. a) in der Ferroform:

1. Ammoniumsulfid fällt bei Gegenwart von Alkali schwarzes Schwefeleisen, das an der Luft langsam zu Ferrosulfat oxydiert wird. Die Reaktion wird durch Weinsäure nicht verhindert.

2. Rotes Blutlaugensalz gibt mit Ferrosalzlösungen einen blauen Niederschlag, der in verdünnten Säuren unlöslich ist, durch Alkalien jedoch unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zerfällt.

Auch Verbindungen des 3wertigen Eisens geben mit Ammoniumsulfid den beschriebenen Niederschlag.

b) in der Ferriform am besten durch folgende Reaktionen:

1. Gelbes Blutlaugensalz fällt aus schwach salzsaurer Lösung einen blauen Niederschlag (Berlinerblau).

2. Eine Lösung von Kaliumrhodanid gibt mit schwach sauren Eisensalzlösungen eine dunkelrote Färbung, die beim Schütteln mit Äther in die ätherische Lösung übergeht. Weinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Mercurisalze verhindern die Reaktion. Der störende Einfluß der organischen Säuren kann durch viel Salzsäure wieder aufgehoben werden.

Will man das Eisen in komplexen Salzen (z. B. Cyanverbindungen) nachweisen, so muß man diese vorher durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure zerstören.

Bestimmung des Eisens. 1. Gewichtsanalytisch. Man erhitzt die Lösung, welche keine organische Substanz, keine Phosphorsäure und keine durch Ammoniak fällbaren Metalle enthalten darf, auf etwa 70° und fällt das Eisen tropfenweise mit 10%iger Ammoniumhydroxydlösung. Das Eisenhydroxyd wird als Fe_2O_3 zur Wägung gebracht.

2. Maßanalytisch. a) Man reduziert das Eisen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Ferrosalz und titriert mit $n/10$ -Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung. 1 ccm $n/10$ - $KMnO_4$ -Lösung entspricht 0,00559 g Fe.

Ist Salzsäure in der Lösung, so gibt man vor der Titration etwa 20 ccm einer 10%igen Manganosulfatlösung hinzu, um die Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure zu verhindern. Hat man neben dem Ferrosalz auch das Ferrisalz zu bestimmen, so geschieht dies in einer Probe direkt mit Permanganat, in einer zweiten Probe reduziert man und bestimmt dann den Gesamteisengehalt.

b) Bestimmung des Eisens durch das Zinnchlorürverfahren. Liegt das Eisen als Ferrichlorid vor, so kann man es durch eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt nach der Gleichung: $2 \text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ zu Eisenchlorür reduzieren. Man benutzt dieses Verfahren vornehmlich zur Bestimmung des Eisens in solchen Substanzen, in denen es wie z. B. in den meisten Rot- und Brauneisenerzen ausschließlich in der Ferriform vorliegt. Den Überschuß an Zinnchlorür titriert man mit einer $n/10$ -Jodlösung zurück: $\text{SnCl}_2 + 2 \text{HCl} + 2 \text{J} = \text{SnCl}_4 + 2 \text{HJ}$.

c) Bestimmung des Eisens nach dem REINHARDT'schen Verfahren. Man reduziert das Eisen mit einer unbekannten Lösung von Zinnchlorür, gibt dann Quecksilberchloridlösung hinzu, um den Überschuß an Zinnchlorür unschädlich zu machen und titriert dann das Eisen, ohne zu filtrieren, mit Kaliumpermanganatlösung.

Über die Analysenverfahren der Roh-, Zwischen- und Fertigprodukte des Eisenhüttenbetriebs s. Eisen, S. 476.

Eigenschaften der wichtigsten Eisenverbindungen.

Eisenacetat s. Essigsäure.

Eisenalaune. Technisch wichtig sind besonders der Kalialaun, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, und der Eisenammoniakalaun, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Man stellt sie aus dem Eisenvitriol dar, indem man die schwefelsaure Lösung dieses Salzes mit Salpetersäure zu Ferrisulfat oxydiert und die entsprechende Menge Kalium- bzw. Ammoniumsulfat zusetzt. Der Eisenammoniakalaun verliert an der Luft allmählich 18 Mol. Wasser und verwandelt sich dabei in ein beständiges weißliches Produkt, das in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Eisenalaune bilden farblose bis blaßviolette, oktaedrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, die in der Färberei und in der chemischen Analyse verwendet werden.

Eisenbromür, FeBr_2 , entsteht, wenn Bromdämpfe mit feuchten Eisenspänen in Berührung kommen. Es ist ein Zwischenprodukt bei der Fabrikation von Bromsalzen (s. Bd. III, 113).

Eisenchloride. a) Eisenchlorür, FeCl_2 , wird durch Überleiten von Chlor oder besser Chlorwasserstoff über glühende Eisenspäne erhalten. Auch die Reduktion von Eisenchlorid im trockenen Wasserstoffstrom sowie das Erhitzen des wasserhaltigen Eisenchlorürs mit Salmiak führt zu wasserfreiem Salz. Dieses bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei Rotglut schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in Form 6seitiger Blättchen sublimieren. Es addiert 6 Mol. Ammoniak. Erhitzt man die dabei entstehende weiße Verbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ auf ca. 450° , so entsteht Eisennitrid (GIRARDET, *Ch. Ztrbl.* 1911, I, 291).

Eine wässrige Eisenchlorürlösung erhält man durch Auflösen von Eisen in Salzsäure bei Luftabschluß. Dampft man die Lösung bei Ausschluß des Luftsauerstoffs ein, so scheiden sich blaugüne, monokline Prismen von $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ aus. Diese lösen sich leicht in Wasser — 68,5 g bei 20° in 100 H_2O — und Alkohol auf. Ferrochlorid bildet mit vielen anderen Metallchloriden gut krystallisierte Doppelsalze, von denen besonders das Kaliumsalz, $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$, zu erwähnen ist. Eisenchlorür wird in der Medizin gebraucht.

b) Eisenchlorid, FeCl_3 , entsteht in der Glühhitze aus Eisen oder Eisenchlorür bei Einwirkung von überschüssigem, trockenem Chlor. Auch durch Behandlung von Eisenoxyd mit HCl -Gas bei 500° kann es als Sublimat erhalten werden. Nach dem D. R. P. 192591 (H. SCHRÖDER) werden Tonerdeisenphosphate mit Rohcarnallit und Magnesiumchlorid erhitzt, worauf zuerst Aluminiumchlorid und bei höherer Temperatur Eisenchlorid sublimiert; jedoch hat das Verfahren keinerlei technisches Interesse. Technisch wird die Verbindung stets aus Eisenfeilspänen mit Chlor dargestellt. Die Operation wird in eisernen Röhren ausgeführt, die zum Teil an der Reaktion teilnehmen.

Wasserfreies Eisenchlorid bildet dunkelgranatrote, metallglänzende, hexagonale Tafeln. Es sublimiert in grünbraunen, 6seitigen Schuppen, die an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit zerfließen und sich leicht in Wasser, Alkohol und, bei Gegenwart von Salzsäure, in Äther, ferner auch in Benzol und Toluol lösen. *Kp* 280–285°. Nach W. SPRING (*Bl. Belgique* [3] **34**, 255 [1897]) hat Eisenchlorid die Strukturformel $Fe_2Cl_4 \cdot Cl_2$, die auch durch Leitfähigkeitsmessungen (W. JUFEREFF, *Z. anorg. Ch.* **59**, 82 [1908]) bestätigt wird.

Die Verbindung bildet nach B. ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **10**, 477 [1892]) Hydrate mit 12, 7, 5 und 4 *Mol.* Wasser (bezogen auf 2 *Mol.* $FeCl_3$). Bei gewöhnlicher Temperatur ist das reingelbe, monokline $Fe_2Cl_6 \cdot 12 H_2O$, das bei 37° schmilzt, beständig. Bei 20° sind 91,8 g $FeCl_3$ in 100 g Wasser gelöst. Das Heptahydrat schmilzt bei 32,5°, das rotbraune Pentahydrat bei 56° und das hellrotbraune Tetrahydrat bei 73,5°.

In den Handel kommt Eisenchlorid als wasserreichstes Hydrat, gelbe, krystallinisch erstarrte Blöcke oder Tafeln, ferner in *konz.* Lösung. Das Produkt wird meist aus Eisenchlorürlösung durch Behandlung mit Chlor oder durch Oxydation mit Salpetersäure bei Anwesenheit von Salzsäure dargestellt. Seltener gewinnt man es aus Eisendrehspänen durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser oder durch Auflösen von Eisenoxyd in technischer Salzsäure (21° *Bé.*). Die wässerige Lösung ist stark hydrolytisch gespalten. Sie löst Eisen als Chlorür und nimmt auch Eisenhydroxyd in großen Mengen auf. Beim Eindampfen zur Trockne zersetzt sie sich unter Bildung von Oxychlorid und Salzsäure, während ein Teil als Chlorid sublimiert. Bei Gegenwart von organischen Substanzen, wie Oxalsäure, Weinsäure, Kohle, wird es in wässriger Lösung bei Belichtung reduziert (A. TINGLE, *Am. Soc.* **31**, 461 [1909]; **32**, 540 [1910]). Formaldehyd liefert unter ähnlichen Versuchsbedingungen Glyoxal (A. BENRATH, *J. pr. Ch.* **86**, 336 [1912]). Andere Oxydationswirkungen s. C. CERVELLO und C. VARVARO (*Ch. Ztrbl.* **1912**, II, 410).

Eisenchlorid muß sich klar in Wasser lösen. Es darf mit Ferricyankalium keine Blaufärbung geben ($FeCl_2$). Das Filtrat einer mit Ammoniak gefällten Probe darf nicht blau gefärbt sein (*Cu!*) und mit Schwefelammoniumlösung keinen Niederschlag geben (*Cu, Zn, Mn!*). Freies Chlor oder salpetrige Säure werden durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, das man über die erwärmte Lösung hält, erkannt. Quantitativ ermittelt man den Gehalt zweckmäßig durch Titration mit Zinnchlorürlösung, den einer wässerigen Lösung auch durch Bestimmung des *spez. Gew.*

Wasserfreies Eisenchlorid dient bei Chlorierungen (s. Bd. **III**, 468) als Chlorüberträger, ferner — gleich dem Aluminiumchlorid — als Kondensationsmittel, so z. B. zur Kondensation von Alkyl- und Acylchloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen (M. v. NENCKI, *B.* **30**, 1766 [1897]; **32**, 2414 [1899]; ferner *Ch. Ztrbl.* **1903**, II, 203; **1913**, I, 2103). Doch steht es an Wirkung dem Aluminiumchlorid fast immer nach. Die wichtigste Anwendung findet Eisenchlorid zur Chloration von Kupfer- und Silbererzen, als Oxydationsmittel in der Farbenindustrie, als Beizmittel in der Textilindustrie, zur Reinigung von Abwässern. In der Medizin dient es, meist in wässriger, selten in ätherischer Lösung, zur Stillung kleiner Blutungen, da es Eiweiß zum Gerinnen bringt, zum Ätzen von wildem Fleisch etc.

c) Eisenoxychlorid. Die Verbindung ist nur in wässriger Lösung bekannt. Diese entsteht leicht durch Digerieren von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in wässriger Eisenchloridlösung, u. zw. löst sich ein aus Ferrichlorid dargestelltes Hydroxyd viel leichter als ein aus Ferrisulfat erhaltenes. Die Lösung (*Liquor ferri oxychlorati*) sieht dunkelrotbraun aus. Sie wird durch viele Säuren und Salze gefällt. Ihre Zusammensetzung ist schwankend. Es ist möglich, daß sie neben Eisenoxychlorid auch Eisen als komplexes Ion (Ferrichlorwasserstoffsäure) enthält. Anwendung in der Medizin.

Eisenchromat, Sideringelb, $Fe_2(CrO_4)_3$, s. Chromfarben, Bd. **III**, 532.

Eisennitrat, $Fe(NO_3)_3$, entsteht durch Auflösen von Eisenbohrspänen in Salpetersäure (*D* 1,185). Je nach der Menge der freien Säure oder der Konzentration der Lösung erhält man entweder farblose Würfel, die 6 *Mol.* H_2O enthalten, oder monokline Prismen mit 9 H_2O . Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser mit brauner Farbe. Beim Kochen der Lösung fällt basisches Salz aus. Die im Handel befindliche

Flüssigkeit, welche als Beize in der Baumwollfärberei Verwendung findet, ist eine unter Erwärmen hergestellte Lösung von 25 T. Eisenvitriol in einem Gemisch aus 2 T. Schwefelsäure und 5 T. roher Salpetersäure, nach dem Erkalten mit 16 T. Wasser versetzt.

Eisenoxalat s. Oxalsäure.

Eisenoxyde. a) Eisenoxydul, Ferrooxyd, FeO , wird durch Reduktion des Eisenoxyds im Wasserstoffstrom oder Kohlenoxydstrom erhalten. Auch durch Erhitzen des Ferrooxalats im Stickstoffstrom entsteht es, doch ist die Darstellung von reinen metallfreien Produkten sehr schwer. Es ist ein schwarzes, pyrophorisches Pulver, das keinen ausgesprochen ferromagnetischen Charakter besitzt. *Spez. Gew.* 5,9, *Schmelzp.* 1419°. Ferrooxyd ist eine starke Base, die mit Säuren wohldefinierte Salze bildet. Es ist als Elektrodenmaterial für Sammlerbatterien mit alkalischen Elektrolyten vorgeschlagen worden (C. HUBELL, *D. R. P.* 254596).

b) Eisenoxyd, Ferrioxyd, Fe_2O_3 , kommt in der Natur als Eisenglanz, Eisenglimmer, Eisenglimmerschiefer (Itaberit), Roteisenstein, Glaskopf, Blutstein (Hämatit) vor. Es bildet sich stets beim Glühen von Eisenhydroxyd, Ferri- und Ferrosulfat (SCHRÖDER & STADELMANN, *D. R. P.* 113706) sowie Ferrinitrat unterhalb 1200°. Ein sehr reines Produkt gewinnt man durch Erhitzen von feuchtem Ferrooxalat an der Luft. Nach W. GÜNTHER (*D. R. P.* 241341) entsteht beim oxydierenden Verblasen von unreinem flüssigen Eisen reines Eisenoxyd, wenn man das Verblasen so lange fortsetzt, bis nur noch ein kleiner Rest von metallischem Eisen, der alle Verunreinigungen enthält, vorhanden ist.

Ferrioxyd ist ein rotes Pulver vom *spez. Gew.* 5,1 und dem *Schmelzp.* 1565°. Es geht nach E. J. KOHLMAYER (*Ch. Ztrbl.* 1913, II, 341) bei etwa 950° in eine schwarze Modifikation über, sintert bei 1370° und erreicht den völlig weichen Zustand zwischen 1525–1600°. Es wird, namentlich im stark geglühten Zustand, durch Säuren sehr langsam angegriffen. Es ist im allgemeinen paramagnetisch (s. u.).

Aus Eisenoxyd bestehen fast alle roten Erdfarben (s. d. Bd. IV, 606), wie roter Bolus, Eisenmennige, Englischrot. Unter dem letzteren Produkt verstand man ursprünglich nur das Eisenoxyd, welches bei der Fabrikation des Nordhäuser Vitriolöls in den Retorten zurückblieb. Noch jetzt wird auf den STARKSchen Werken bei Pilsen „Vitriolstein“, ein Gemenge von Ferro-, Ferri- und Aluminiumsulfat, auf rauchende Schwefelsäure verarbeitet und der Calcinationsrückstand, der neben Eisenoxyd beträchtliche Mengen von Aluminiumoxyd enthält, als Anstrichfarbe in den Handel gebracht. Erhitzt man fein gemahlenes Caput mortuum mit Kochsalz mehrere Stunden auf Rogglut, so erhält man sehr feine Farben, die alle Nuancen von rot bis tiefviolett zeigen und hoch im Preis stehen. Der Farbton ist umso dunkler (violetter), je höher Temperatur und Kochsalzzusatz gehalten werden und je länger der Glühprozeß dauert. Über 6% Kochsalz geht man nicht hinaus, 6–7stündiges Erhitzen ist fast stets ausreichend. Die Temperatur muß sorgfältig überwacht werden. Die Darstellung von Englischrot aus Alaunschlamm, früher eine wichtige Nebentabrikation der Alaunwerke, hat in Deutschland und Österreich gänzlich aufgehört. Der Schlamm wurde einer mehrmaligen Schlammung und Sortierung unterworfen, getrocknet und in Muffel- oder Flammöfen geglüht. Augenblicklich dienen Kiesabbrände, die beim Verbrennen von Pyriten zur Schwefelsäurefabrikation in großen Massen abfallen, zur Fabrikation von roten Farben. Die bläulich- und bräunlichroten Brocken, welche sehr verschieden hart und schwer sind, werden entweder frisch oder bereits abgelagert und vom Regen ausgelaugt gemahlen, oft auch geschlämmt und selten nochmals calciniert. Englischrot kommt in sehr zahlreichen Farbenabstufungen in den Verkehr. Es ist die billigste rote Anstrichfarbe der Technik, von großer Dauerhaftigkeit. Zum Anstreichen metallischer Gegenstände ist die Farbe weniger geeignet, weil ihr geringer Schwefelsäuregehalt mit der Zeit das Bindemittel zerstört und das Metall angreift. Dagegen ist Englischrot zum Anstreichen von Holzteilen etc. sehr geeignet; es wird auch in der Tapetenfabrikation viel gebraucht.

Bei weitem das meiste Eisenoxyd wird hüttentechnisch auf Eisen (s. d.) verarbeitet. Außer zu Erdfarben dient es als Kontaksubstanz bei der Vereinigung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd (VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM, *D. R. P.* 154084). Das Temperaturoptimum für ein 2%iges Röstgas liegt bei 625°; die Ausbeute beträgt 72% der angewendeten SO_2 (G. KEPPELER, *Z. angew. Ch.* 21, 532 [1908]). Zur Fabrikation von Elektroden (s. u.) wird Eisen-

oxyd gebraucht. Gegen chemische Einflüsse widerstandsfähige Gefäße kann man aus geschmolzenem reinen Eisenoxyd darstellen (W. GÜNTHER, *D. R. P.* 237736); ferner dient es als Polierrot etc.

Mit den Oxyden anderer Elemente, z. B. Kupfer, Calcium etc., bildet Eisenoxyd Verbindungen von salzartigem Charakter, Ferrite, die völlige Analoga des Ferroferrits (Eisenoxyduloxys) darstellen und gleich diesem einen hohen Grad von Magnetisierbarkeit bei sehr geringer Leitfähigkeit zeigen. Sie finden bei der Herstellung elektrischer und magnetischer Apparate Verwendung. Besonders geeignet ist das Kupferferrit, das man durch Zusammenpressen von 1 T. Kupferoxyd und 2 T. Eisenoxyd bei hohem Druck und nachträgliches Erhitzen auf ca. 1000° herstellt. Zweckmäßig setzt man vor der Pressung noch ein zweites Ferrit zu, um die Leitfähigkeit noch weiter herabzusetzen, und gepulvertes Eisen, um die Permeabilität zu erhöhen (S. HILPERT, *D. R. P.* 226347, 227787, 227788).

c) Eisenhydroxyd kommt natürlich als Brauneisenstein (brauner Glaskopf, Limonit), $Fe_4O_3(OH)_6$, ferner als Brauneisenerz, Gelbeisenstein (Raseneisenstein), $Fe_2O(OH)_4$, Göthit (Nadeleisenerz), $FeO(OH)$, Pyrrhosiderit, $Fe_2O_2(OH)_2$, Hydrohämait vor. Auch der Rost ist Eisenhydroxyd. Künstlich erhält man es beim Fällern von Eisensalzen mit Alkalien oder Ammoniak. An der Luft getrocknet, bildet es eine schwarzrote Masse mit muschelartigem Bruch. Der Wassergehalt des Produkts ist, wie O. RUFF (*B.* 34, 3417 [1901]) und F. WIRTH (*Z. anorg. Ch.* 87, 26 [1914]) fanden, je nach der Art und Dauer des Trocknens und je nach der Beschaffenheit des Hydroxyds verschieden. Nimmt man Eisenhydroxyd in einer verdünnten Eisenchlorid- oder -acetatlösung auf und dialysiert die erhaltene Flüssigkeit, so erhält man eine Lösung von kolloidalem Ferrihydroxyd, aus der es durch geringe Mengen von Säuren oder Alkalien gallertartig abgeschieden wird. In beständigerer Form gewinnt man die kolloidale Modifikation mit Hilfe von Protalbin- und Lysalbinsäure (Kalle, *D. R. P.* 179980, 180729, 180730).

Das natürliche Eisenhydroxyd wird hüttentechnisch auf Eisen verarbeitet, in großen Mengen auch auf Eisenmennige (s. Erdfarben). Manganhaltige Eisenhydroxyde geben beim Glühen braune Erdfarben (Braunocker, türkischer Ocker). Künstlich erhaltenes Hydroxyd besitzt eine große Adsorptionskraft und wird daher zur Abwässerreinigung benutzt. Fäulnisstoffe, Eiweiß (W. MECKLENBURG, *Z. phys. Ch.* 83, 609 [1913]), Farbstoffe (P. ROHLAND, *Z. anorg. Ch.* 56, 46 [1908]; 77, 116 [1912]; 80, 174 [1913]) und Gase (G. LOCKEMANN und F. LUCIUS, *Z. phys. Ch.* 83, 735 [1913]; ferner K. BURKHEISER, *D. R. P.* 235870) werden durch das Hydrosol und Hydrogel des Eisenhydroxyds in großen Mengen aufgenommen. Nach dem *D. R. P.* 201424 (NYA ACKUMULATOR AKTIEBOLAGET JUNGNER) wird Eisenhydroxyd auch als elektrolytisch wirksame kittartige Masse für elektrische Sammler mit unveränderlichen alkalischen Elektrolyten empfohlen. In der Medizin braucht man die Verbindung als mildes Eisenpräparat und als Gegengift bei Arsenvergiftungen, weil es mit dem Arsen, soweit es noch nicht resorbiert ist, eine unlösliche Verbindung eingeht. Auch das kolloidale Hydroxyd findet therapeutische Verwendung.

d) Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 , kommt in der Natur als schwarz gefärbter Magnetit (Magnetit) vor. Es entsteht beim stärksten Glühen von Ferrioxyd und beim Verbrennen von Eisenoxydul. Der Hammerschlag besteht aus diesem Oxyd. Nach S. HILPERT und J. BEYER (*B.* 44, 1608 [1911]) läßt sich reines Eisenoxyduloxyd dadurch gewinnen, daß man Eisenoxyd bei 400° mit einem feuchten Wasserstoffstrom behandelt. Es ist ein schwarzes Pulver, das bei 1538° schmilzt. Seine molekulare Bildungswärme beträgt 267,1 Cal., das *spez. Gew.* 5,1. Es ist gegen Säuren sehr beständig und wird z. B. von heißer konz. Salpetersäure nicht gelöst.

Im Gegensatz zu fast allen Verbindungen des Eisens, welche paramagnetisch sind, zeigt der Magnetit Ferromagnetismus. Dieser wird heute nicht als atomistische Eigenschaft aufgefaßt, da er z. B. beim Erhitzen verschwindet (S. HILPERT, *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik*, Bd. 10, 91 [1913]; *B.* 42, 2248 [1909]; H. und J. BEYER, *B.* 44, 1608 [1911]). Im chemischen Aufbau des Magnetits muß

man also die Ursache der ferromagnetischen Eigenschaften suchen. Er ist als Ferroferrit, als eine salzartige Kombination des (sauen) Fe_2O_3 mit dem (basischen) FeO aufzufassen. Deshalb ist es möglich, das FeO im Ferrit durch andere Basen (s. o.) zu ersetzen, ohne den Ferromagnetismus zu vernichten.

Zur technischen Darstellung des Eisenoxyduloxys verwertet man rohe Eisenchlorürlösungen (K. WÜLFING, *D. R. P.* 121744), indem man sie mit Eisenabfällen zur Trockne verdampft, das Chlorür in Wasser löst und nach dem Filtrieren das Eisen mit Ammoniak fällt. Man leitet Luft durch die Mischung, kocht einmal auf und gibt nochmals etwas Ammoniak zu. Das Eisen fällt vollkommen als schwarzes, magnetisches Ferroferrihydroxyd aus, das getrocknet und gewaschen wird. Zur Fällung kann man auch Kalilauge oder Alkalicarbonat verwenden (P. FIREMANN, *D. R. P.* 182221, 189944). Nach dem *D. R. P.* 183118 (C. WÜLFING) werden aus den Eisenchlorürlösungen mit Ammoniak nur $\frac{2}{3}$ des Eisens gefällt. Die Masse wird durch Einleitung von Luft oxydiert und dann in einem Kessel erhitzt, nachdem man vorher den zur vollständigen Fällung notwendigen Rest Ammoniak zugegeben hat. Das auf diese Weise hergestellte farbechte blauschwarze Eisenoxyduloxyd wird als Ersatz für Lampenschwarz oder Ruß zur Herstellung von Druckerschwärze empfohlen. Nach dem *D. R. P.* 266109 der A.-G. TH. GOLDSCHMIDT, Essen, kann ein außerordentlich reines Eisenoxyduloxyd durch oxydierendes Glühen von Eisenzunder oder Walzsinter erhalten werden.

In neuerer Zeit hat man das magnetische Eisenoxyduloxyd als Elektrodenmaterial besonders in der Chloralkalielektrolyse (s. Bd. III, 420) angewendet, weil es einerseits den Strom gut leitet, andererseits auch gegen chemische Angriffe sehr widerstandsfähig ist. Die Magnetitelektroden werden ferner für die Herstellung von Chlorat, Hypochlorit zur Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen neuerdings benutzt (*Z. Elektrochem.* 20, 420). Man schmilzt entweder natürlichen Magnetit unter Zuhilfenahme von Flußmitteln zu Platten zusammen (H. BLACKMANN, *D. R. P.* 92612) oder benutzt nichtmagnetisches Eisenoxyd (entkupferten Kiesabbrand, *Griesheim, D. R. P.* 157112). Dieses wird im elektrischen Ofen geschmolzen und geht dabei in magnetisches über. In der Magnetitschmelze etwa vorhandenes Eisenoxydul kann man durch Zusatz von Eisenoxyd binden (*Griesheim, D. R. P.* 193367). Auch durch Verbrennung von Eisen mit Sauerstoff in einer Magnesitform (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, Nürnberg, *D. R. P.* 211300), ferner durch Behandlung von Eisenpulver mit Chloraten (P. ASKENASY, *D. R. P.* 212795) kann man Eisenoxyduloxyd in Elektrodenform herstellen. Auch kann man eiserne Hohlzylinder auf ihrer Innenseite mit einem dichten Überzug von Eisenoxyduloxyd versehen, indem man sie bei höherer Temperatur mit Wasserdampf behandelt¹ (*CHEM. FABR. BUCKAU, D. R. P.* 235307; s. ferner *D. R. P.* 187734, 204597, 254560, 255072).

Versuche, die Kohlenelektroden der Bogenlampen durch Magnetitelektroden zu ersetzen, haben zu einem vollen Erfolg geführt. In Amerika werden vielfach Magnetitbogenlampen zur Straßenbeleuchtung verwendet (Bd. II, 287; cf. W. EMINGER, *Dingler* 1907, 11, 26).

Eisenphosphat s. Phosphorsäure.

Eisensulfate. a) Ferrosulfat, Eisenoxydulsulfat, Eisenvitriol, grüner Vitriol, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, kommt natürlich als Melantherit vor, entstanden durch Oxydation von Eisenkies. Zu seiner Darstellung löst man metallisches Eisen oder Eisensulfid bei möglichstem Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure auf und dampft zur Krystallisation ein. In größtem Maßstab stellt man den Vitriol aus Schwefelkiesen dar, indem man sie unter häufigem Befeuchten an der Luft ver-

¹ Über die Herstellung vgl. ferner ASKENASY, Technische Elektrochemie. 2. 216. Braunschweig 1916.

wittern läßt. Neben Ferrosulfat entsteht hierbei freie Schwefelsäure. Deshalb läßt man die Lauge in große Behälter, welche Eisenabfälle enthalten, laufen. Hier wird die Säure gebunden und etwa vorhandenes Ferrisulfat reduziert. Man dampft bei Gegenwart von Eisen ein, zieht die Flüssigkeit von einem gelben Bodensatz (basisches Ferrisulfat, Gips etc.) ab und konzentriert sie weiter bis zur Krystallisation. Zweckmäßig ist es, den Schwefelkies durch vorsichtiges Rösten in Eisensulfür überzuführen, das leichter als das Ausgangsmaterial verwittert. Besonders vorteilhaft erhält man das Sulfür, wenn man den Kies mit einem Gemisch von Kohle und Natriumsulfat erhitzt. Es bildet sich dann Alkalisulfid, das den Kies zu Eisensulfür reduziert (O. MEURER, *D. R. P.* 110681, 114392). Auch sulfatisierende Röstung ist eine zweckentsprechende Vorbehandlung (C. DE VAURÉAL, *D. R. P.* 20593). Eisenvitriol wird ferner als Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation gewonnen (Bd. I, 296, 299) und bei der Gewinnung des Kupfers durch den Zementationsprozeß mittels metallischen Eisens. Mitunter wird er auch durch Auflösen von Eisenabfällen in Kammer- oder Abfallschwefelsäure hergestellt. Für wissenschaftliche und medizinische Zwecke reinigt man ihn noch durch Fällung aus wässriger Lösung mit Alkohol. Er gewinnt durch diese Behandlung auch größere Haltbarkeit.

Die Verbindung bildet große, grünlichblaue, monokline Krystalle oder ein blaßblaugrünliches Krystallpulver, löslich in 1,8 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 0,5 T. bei 100°. Überschüssige Schwefelsäure drückt die Löslichkeit beträchtlich herab (F. WIRTH, *Z. anorg. Ch.* **79**, 360 [1913]). In Alkohol und Äther sind die Krystalle unlöslich, an feuchter Luft bedecken sie sich bald mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat. Bei 100° verliert der Vitriol 6 Mol. seines Krystallwassers, während das letzte Molekül erst bei 250–300° entweicht. Die wässrige Lösung des Ferrosulfats reagiert sehr schwach sauer. Die reduzierenden Eigenschaften des Ferrosulfats zeigen sich z. B. darin, daß es Gold aus seinen Lösungen ausfällt (s. darüber F. HERRMANN, *Ch. Ind.* **30**, 152 [1907]). Eisenvitriol absorbiert bei 8° eine etwa der Formel $3\text{FeSO}_4 + 2\text{NO}$ entsprechende Menge Stickoxydgas und gibt es beim Erhitzen unverändert wieder ab.

Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet Ferrosulfat schön krystallisierende Doppelsalze, die 6 Mol. H_2O enthalten. Sie verwittern nicht und oxydieren nur sehr langsam an der Luft. Das sog. MOHRsche Salz $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ wird als Titersubstanz für Permanganatlösungen gebraucht.

Doppelvitriol, Adlervitriol, ist eine Mischkrystallisation von Eisen- und Kupfervitriol.

Der Eisenvitriol des Handels ist nie rein, sondern gewöhnlich mit den Sulfaten von Mangan, Zink, Kupfer, Tonerde verunreinigt. Den Gehalt an Eisen ermittelt man in üblicher Weise durch Titrierung mit Permanganat. In reinen Lösungen genügt die Bestimmung des *spez. Gew.*

Eisenvitriol dient zur Desinfektion von Fäkalmassen für sich allein oder mit Ätzkalkpulver gemischt. Doch ist seine Wirkung hierbei lediglich als Desodorisation aufzufassen. Große Mengen werden zur Fabrikation von Tinte (Eisengallustinte) und in der Färberei (Schwarzfärben von Wolle), ferner zur Herstellung von Berlinerblau verbraucht, zur Konservierung von Holz, mit Kalk zusammen zum Entschwefeln des Leuchtgases. Die Landwirtschaft bedient sich des wasserfreien Vitriols zur Vertilgung des Ackersenfs (A. GIOUX und A. DUPUIS, *Ch. Ztrbl.* **1911**, II, 1169). Die Indigoküpe wurde früher mit Hilfe von Eisenvitriol und Kalk erzeugt. Die medizinische Anwendung ist unerheblich.

b) Ferrisulfate, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Normales Ferrisulfat kommt in der Natur als Coquimbite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, und Quenstedtite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, vor, ferner als basisches Salz vgl. F. E. WIRTH (*Z. anorg. Ch.* **87**, 13 [1914])

Oberhalb 175° werden alle Ferrisulfate wasserfrei. Das wasserfreie Sulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ist ein hellbraunes Pulver, das sich an der Luft nur langsam hydratisiert und auch durch Wasser nur nach längerem Kochen gelöst wird. Beim Erhitzen zerfällt es in SO_3 und Eisenoxyd. Wasserhaltiges Eisensulfat ist ein weißes, amorphes Pulver, das von Wasser leicht mit rotgelber, bei größerer Konzentration braunroter Farbe aufgenommen wird. Es ist sehr hygroskopisch. Erwärmt man die verdünnte Lösung, so trübt sie sich unter Abscheidung eines ockertarbenen Niederschlags von basischem Ferrisulfat.

Zur Herstellung einer Lösung, die meist an Ort und Stelle verbraucht wird, bedient man sich zweier Verfahren. Das erstere, beruhend auf der Oxydation des

Eisenvitriols mit Salpetersäure, ist das einfachere und bequemere, das zweite, beruhend auf der Auflösung von Eisenoxyd in Schwefelsäure, das billigere.

1. In einem Bottich löst man 276 kg technischen Vitriol in 500–600 l kochendem Wasser, läßt vorsichtig 50 kg Schwefelsäure (66° B ϵ) unter lebhaftem Umrühren in dünnem Strahl zufließen und setzt dann so lange Salpetersäure (40° B ϵ) hinzu, als noch die Entwicklung der braunroten Dämpfe von Untersalpetersäure stattfindet. Die Lösung ist dann gebrauchsfertig.

2. Man teigt 140 kg rotes Eisenoxyd (Caput mortuum, Englischrot etc.) mit Wasser, am besten in einem gußeisernen Kessel an, fügt 240 kg Schwefelsäure (66° B ϵ) hinzu und mischt mit einer eisernen Schaufel gut durch. Nach kurzer Zeit erhitzt sich das Gemisch, wird weiß und erstarrt schließlich zu einer festen Masse. Sie wird nach 24–36 Stunden zerkleinert und in 600–800 T. kochendem Wasser in einem zweiten Kessel gelöst.

Die konz. Lösung bildet einen dunkelbraunen Sirup, der beim Krystallisieren eine bedeutende Volumvermehrung erfährt. Sie hat die Fähigkeit, basische Salze und Ferrihydroxyd aufzunehmen, u. zw. in kolloidaler Form.

Ferrisulfat dient zur Fabrikation von Berlinerblau, als Beize in der Färberei (zum Schwarzfärben von Wolle), zur Desinfektion, zur Darstellung von Eisenaun (s. d.). Eine Mischung mit Magnesia ist als Gegengift bei Arsenvergiftung bekannt. Die Lösung von Eisenhydroxyd in Ferrisulfatlösung wird zur Abwässerklärung benutzt.

Eisensulfide. a) Einfach-Schwefeleisen, Ferrosulfid, FeS , kommt in der Natur, besonders in Meteoriten, als Troilit vor. Man erhält es leicht beim Zusammenschmelzen der Komponenten (3 T. Fe und 2 T. S) bei hohen Temperaturen. Ferner entsteht es beim Erhitzen von Magnetkies. Es ist im krystallisierten Zustand eine gelbliche, metallisch glänzende Masse, die bei 1197° schmilzt. Die molekulare Bildungswärme beträgt 18,8 Cal. Ferrosulfid löst sich in verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ohne Schwefelabscheidung auf. Es oxydiert sich an der Luft langsam zu Ferrosulfat; bei Anwesenheit größerer Mengen kann diese Selbstoxydation bis zur Entzündung gehen, so daß das Vorkommen von Troilit in Kohlengruben Brandgefahr mit sich bringt. Das käufliche, in Platten gegossene Ferrosulfid ist grauschwarz und dient zur Bereitung von Schwefelwasserstoffgas. Über die Verwendung von Schwefeleisen in Akkumulatorbatterien s. T. A. EDISON, *D. R. P.* 180672.

b) Magnetkies, Fe_6S_7 , speisgelb bis tombakbraun, krystallisiert hexagonal. Er ist magnetisch und in Salzsäure unter Schwefelabscheidung leicht löslich. Er bildet sich, wenn man Eisendisulfid auf ca. 700° erhitzt. Häufig ist er stark nickelhaltig.

c) Ferrisulfid, Eisensesquisulfid, Anderthalb-Schwefeleisen, Fe_2S_3 , erhält man durch Glühen von FeS mit Schwefel oder indem man feuchtes Schwefelwasserstoffgas über auf 100° erwärmtes Eisen leitet. Auch beim Fällern von Ferrosalzen mit Alkalipolysulfiden entsteht stets Fe_2S_3 (H. N. STOCKES, *Am. Soc.* 29, 304 [1907]). Trocken Fe_2S_3 ist ein grünelbes Pulver, das an der Luft ziemlich beständig ist.

d) Eisendisulfid, Zweifach-Schwefeleisen, Schwefelkies, FeS_2 , kommt in der Natur sehr häufig, u. zw. in 2 Modifikationen vor. Die eine, Markasit, Speerkies, Strahlkies, Wasserkies genannt, bildet grünlich-gelb gefärbte rhombische Krystalle (*D* 4,9). Sie geht bei 450° in die zweite Modifikation über, den messinggelben, regulär krystallisierenden Pyrit (*D* 5,2), der schwerer als Markasit verwittert. Überall, wo eisenhaltige Wässer mit nicht basischen reduzierenden und schwefelabgebenden Mitteln oder eisenhaltige, nicht basische Gesteine mit Wässern zusammenkommen, welche reduzierende und schwefelabgebende Substanzen enthalten, muß Eisendisulfid entstehen, d. h. alle Bedingungen zur Bildung von Pyritlagern sind damit gegeben (BISCHOFF). Man erhält das Disulfid stets, wenn Eisenmonosulfid bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel oder schwefelabgebenden Substanzen in neutralen oder schwach sauren Lösungen erhitzt wird, nicht aber in basischer Lösung (W. FELD, *Z. angew. Ch.* 24, 97 [1911]). Auch beim Erhitzen von Eisen mit überschüssigem

Schwefel auf 450–500° entsteht die Verbindung. Ihre Bildungswärme beträgt 16,7 Cal.

Schwefeleisen bildet ein gelbes, metallisch glänzendes Pulver, das von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen wird. Beim Erhitzen an der Luft entstehen schweflige Säure und Ferrosulfat, bei höheren Temperaturen basische Ferrisulfate, schließlich bleibt Eisenoxyd zurück.

Pyrit dient hauptsächlich zur Darstellung von Schwefelsäure, Eisenvitriol (s. o.) und Schwefel. In neuerer Zeit werden gewisse Pyrite bei Apparaten für drahtlose Telegraphie als Detektoren, die ohne Hilfsstrom funktionieren, verwendet. Nach C. TISSOT (*C. r.* 147, 37 [1908]) und E. TISSOT (*C. r.* 148, 1752 [1909]) beruht dabei das Ansprechen in einer thermoelektrischen Kraft, die beim Auftreffen der elektrischen Wellen erzeugt wird. Dementsprechend sind diese Detektoren umso empfindlicher, je weiter die einander berührenden Stoffe in der thermoelektrischen Spannungsreihe voneinander entfernt sind (vgl. auch G. E. PETIT, *C. r.* 148, 1593 [1909]). Da sehr viele Pyrite überhaupt nicht ansprechen oder gegen Druck und atmosphärische Störungen empfindlich sind, werden gute Stücke im Handel sehr hoch bezahlt.

Eisenvitriol s. Eisensulfat.

Fritz Wirth.

Eisessig s. Essigsäure.

Eisfarben s. Druckerei (Bd. IV, 91) und Färberei.

Eiweißkörper (Proteine) sind hochmolekulare, kolloidale Verbindungen, die das qualitativ und quantitativ charakteristische Material von Pflanze und Tier bilden. In den lebenswichtigsten Zellen, wie in Gerüstteilen und Körpersäften sind sie wesentliche Teilnehmer an den Vorgängen, die das Leben ausmachen. Die charakteristischen Eigenschaften sind seit langem bekannt, doch hat die Konstitutionsforschung bisher nur das allgemeine Prinzip des Aufbaues zu ermitteln vermocht. Es fehlt die Aufklärung noch mancher Reaktion und zur systematischen Erkenntnis dieser Aufgabe für die Biochemie. Eiweißartige Spaltprodukte und Derivate, Albumosen, Peptone etc. kommen in der Natur als Produkte der Verdauung und des Stoffwechsels vor oder werden künstlich durch Spaltung der anderen Eiweiße dargestellt. Im folgenden wird zunächst die Chemie, dann die Technologie der Eiweißstoffe behandelt.

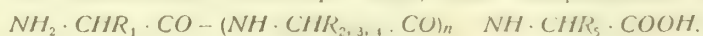
I. Eiweißchemie.

Das Verhalten der Eiweißstoffe ist nicht nur durch ihre komplizierten chemischen, sondern sehr wesentlich auch durch ihre physikalischen Eigenschaften bedingt. Im nachstehenden wurde versucht, auf diese Verhältnisse so weit einzugehen, als es das Verständnis der technischen Bearbeitung erfordert.

Chemische Konstitution und Bausteine der Eiweißstoffe.

Als Eiweißstoffe werden hochmolekulare Verbindungen bezeichnet, die von Polypeptiden aufgebaut werden.

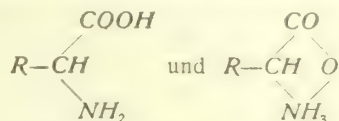
Unter Peptiden versteht man Ketten von α -Aminosäuren, die durch die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{NH}$ miteinander verknüpft sind, also entsprechend dem Schema:



Je nach der Anzahl der vereinigten Aminosäuren spricht man von Di-, Tri-, Tetra- u. s. w. -Peptiden, bei einer höheren Zahl im allgemeinen von Polypeptiden.

Ob Aminosäuren im Eiweißmolekül auch in anderer Weise verkettet sind, ist unsicher. So ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß Oxyaminosäuren esterartige Bindungen vermitteln, ferner, daß Anhydridringe vorgebildet seien. Auch könnte man es mit komplexen Verbindungen zwischen den Polypeptiden zu tun haben. Doch liegen vorerst für die Annahmen weiterer Arten von Bindungen keine anderen Gründe vor, als daß die komplizierten Eiweißstoffe von Pepsin nicht angegriffen werden. E. FISCHER hält aber für möglich, daß die Länge der Peptidkette für die Angreifbarkeit durch Pepsin entscheidend sei.

Die Bausteine. Bisher sind folgende Aminosäuren in Proteinen nachgewiesen worden (von den beiden möglichen Konstitutionsformeln



wird hier bloß die erste benutzt; *Z. physiol. Ch.* 92, 149 [1914]):

$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Aminoessigsäure, Glykokoll, Glycin;

$\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d- α -Aminopropionsäure, Alanin;

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l- α -Amino- β -oxypropionsäure, Serin;

$\text{HCO}_2 \cdot (\text{NH}_2) \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}-\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l-Di-(α -amino- β -thiopropionsäure), Cystin, Dicystein, das Anhydrid des Cysteins (α -Amino- β -thiopropionsäure), aus dem es sehr leicht bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser entsteht;

$\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l-Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure;

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d- α -Aminoisovaleriansäure, Valin;

das Guanidinderivat von $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2 \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d- α , δ -Diaminoveriersäure, Ornithin;

$\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2 \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d- α -Amino- δ -guanidino-valeriansäure, Arginin;

$\text{HCO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d-Aminoglutarsäure, Glutaminsäure;

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l- α -Aminoisobutylessigsäure, Leucin;

$\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d- α -Amino- β -Methyläthylpropionsäure, Isoleucin;

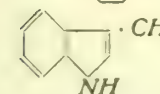
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d- α -Amino-n-capronsäure, Norleucin;

$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3 \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (d)- α , ϵ -Diamino-n-capronsäure, Lysin;

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l- α -Amino- β -phenylpropionsäure, Phenylalanin;

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l- α -Amino- β -p-oxyphenylpropionsäure, Tyrosin;

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l- α -Amino- β -indolpropionsäure, Tryptophan;

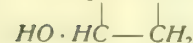


$\text{NH}-\text{CH} \quad \text{HC} \quad \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ d- α -Amino- β -imidazolylpropionsäure, Histidin;

$\text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \quad \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l-Pyrrolidincarbonsäure, Prolin;

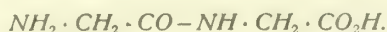


$\text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \quad \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ l- γ -Oxy- α -pyrrolidincarbonsäure, Oxyprolin.

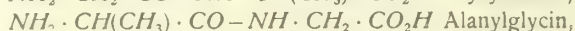


Es sind also bisher gefunden worden: Monoaminomonocarbonsäuren, Monoaminodicarbonsäuren, Diaminomonocarbonsäuren und heterocyclische Säuren. Außer den angeführten α -Aminosäuren — nur die beiden zuletzt genannten Säuren stellen Iminosäuren dar — ist die Anwesenheit anderer mehrfach wahrscheinlich gemacht worden. Ferner ist das Glykosamin $\text{HO} \cdot \text{CH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CHO}$ ein den Aminosäuren nahestehender Bestandteil mancher Proteine.

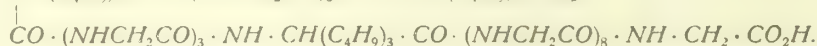
Peptide. Die lange Liste von Aminosäuren zeigt bereits die außerordentlich große Zahl von Möglichkeiten für die Zusammensetzung von Peptiden aus den natürlichen Aminosäuren. Das einfachste stellt das Dipeptid Glycylglycin (B. 34, 2870 [1901]) dar:



Ihm entsprechen: Alanylalanin, Leucylleucin, Lysyllysin, Histidylhistidin, Tyrosyltyrosin, Serylserin; die gemischten Dipeptide:



ferner Leucylglycin, Glycylleucin, Leucylalanin, Alanylleucin, Glycyltyrosin, Tyrosylglycin, Alanylphenylalanin, Alanylserin, Leucylhistidin, Leucyltryptophan und viele andere. Die Zahl solcher synthetisch gewonnenen Dipeptide übersteigt 100 weit. Ebenso sind ziemlich viele Tripeptide und höhere Peptide hergestellt worden; das höchste Polypeptid, das im Laboratorium von E. FISCHER erhalten wurde, ist das Dodekapeptid Leucyl-triglycyl-leucyl-triglycyl-leucyl-oktaglycyl-glycin (Mol.-Gew. 1213):



Man erkennt die große Anzahl der möglichen Isomeren, wenn sich die Reihenfolge der Glieder ändert. So beträgt die Zahl der Möglichkeiten, wenn sich 5 verschiedene Aminosäuren beteiligen und jede nur einmal vertreten ist, 120, bei 7 Aminosäuren 5040, bei 10 3,6 Millionen. Da aber die weitaus meisten natürlichen Aminosäuren *opt.-akt.* sind und durch ihre Verkettung neue Asymmetrien entstehen, wächst die Zahl der Isomeriemöglichkeiten noch sehr erheblich; denn ein Dipeptid mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann 4 (2²), ein Tripeptid 8 (2³) u. s. w. Isomere geben.

Da die Eiweißstoffe meist eine große Anzahl von Aminosäuren enthalten, deren Anordnung zueinander außerdem nach dem Gesagten außerordentlich verschieden sein kann, ergibt sich der geringe Wert der Elementaranalyse. Bei dem hohen Molekulargewicht bewegen sich die Zahlen in relativ engen Grenzen und sind durchaus nicht charakteristisch für bestimmte chemische Individuen. Es wird gefunden:

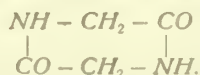
50–55% C, 6,5–7,5% H, 15–19% N, 0–1,5% S, 0–0,5% P.

(0 folgt aus der Differenz auf 100%).

Die Synthese von Peptiden gelingt auf folgenden Wegen:

1. Gewinnung und hydrolytische Spaltung von Aminosäureanhydriden (Diketopiperazinen):

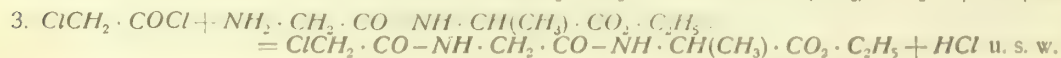
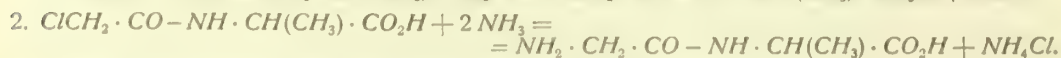
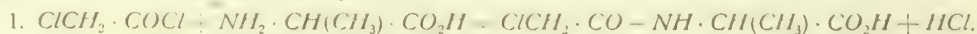
Alanin, Leucin, Asparaginsäure und andere Aminosäuren gehen durch vorsichtiges Erhitzen, z. B. im Kohlensäurestrom, oder bei mehrstündigem Erhitzen auf 150–180° im geschlossenen Rohr in Anhydride über. Glykokollester (J. pr. Ch. [2] 37, 150 [1888]) liefert unter Alkoholaustritt das Glycinanhydrid:



Durch Behandlung mit wässriger Salzsäure wird das Dipeptid, mit alkoholischer sein Ester erhalten. Letzterer liefert mit Ammoniak das Amid, dieses bei vorsichtiger Verseifung mit Soda wieder das freie Dipeptid. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf den Glycylglycinester wird Carbäthoxylglycylglycinester gewonnen, der beim Erhitzen mit Leucinester mit diesem zu dem Tripeptidderivat Carbäthoxyl-glycyl-leucylester zusammentritt.

2. Darstellung mittels Halogen-acylverbindungen.

Durch Einwirkung eines Halogenacylchlorids auf eine Aminosäure in alkalischer Lösung oder auf ihren Ester in wasserfreiem Lösungsmittel und durch nachherige Einwirkung von Ammoniak auf das Reaktionsprodukt wird ein Dipeptid erhalten; durch schrittweise fortgesetzte Behandlung in gleicher Art entstehen so höhere Peptide.



3. Darstellung mittels Säurechloride der Aminosäuren und Peptide.

In Anwesenheit einer Halogenacylgruppe im Aminosäure- oder Peptidmolekül läßt sich das Säurechlorid der Aminosäure bzw. des Peptids bilden; so wird eine Verlängerung der Kette auch von der Seite des Carboxyls erzielt. Durch Behandlung mit Ammoniak (manchmal flüssigem Ammoniak) läßt sich das Halogen dann wieder durch die Aminogruppe ersetzen.

1. $R_1 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \rightarrow R_1 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_2 \cdot \text{COCl}$.
2. $R_1 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_2 \cdot \text{COCl} - \text{NH}_3 \cdot \text{CHR}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 =$
 $= R_1 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_2 \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$.
3. $R_1 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_2 \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{CHR}_1 \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_2 \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CHR}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die oben angegebenen Methoden gestatten auch, Peptide aus *opt.-akt.* Aminosäuren darzustellen.

Durch vorsichtige Spaltung der Proteine mittels Säure oder Fermente wurden verschiedene Peptide gewonnen. Beispiele solcher isolierten natürlichen Verbindungen sind: aus Elastin d-Alanyl-l-leucin und l-Leucyl-d-alanin, Leucylglycin; aus Casein l-Leucyl-d-glutaminsäure; aus Seidenfibroin Glycyl-l-tyrosin, Glycyl-d-alanin, d-Alanylglycin, d-Alanylglycyl-l-tyrosin; aus Gliadin l-Prolyl-l-phenylalanin. In einer Reihe von Fällen, z. B. auch bei einem Tetrapeptid, steht die Konstitution noch nicht fest; häufig wurden Anhydride isoliert, was aber an der Art der Gewinnung dieser Produkte liegen mag. Jedenfalls wurde die Identität mit den entsprechenden synthetischen Produkten mehrfach festgestellt.

Durch die Arbeiten über die Peptide, die man fast ausschließlich E. FISCHER und seinen Schülern verdankt, ist erst die Eingliederung der Proteine in das System der organischen Chemie angebahnt worden¹. Vor allem haben sie, wie eingangs erwähnt, ergeben, daß die Proteine aus Peptiden aufgebaut sind. In der Tat ist die chemische Reaktionsfähigkeit der Aminosäuren, Peptide und Proteine weitgehend gleichartig.

Reaktionen der Proteine, Peptide und Aminosäuren.

Die chemischen Eigenschaften dieser Körperklassen werden — abgesehen von der durch einzelne Bausteine bedingten Reaktionsfähigkeit — in erster Linie durch die Carboxyl- und die Aminogruppe bedingt; dazu kommt noch bei den Peptiden und Proteinen die Gruppe $\text{CO} - \text{NH}$. Die gleichzeitige Anwesenheit der Carboxyl- und der Aminogruppe ist von besonderer Bedeutung; sie bewirkt amphotere Reaktion, d. h. die Stoffe vermögen mit Basen wie mit Säuren Salze zu bilden. Auf die besonderen Eigentümlichkeiten dieser Salze wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Die Aminogruppe. Die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe sind substituierbar, und bei Aminosäuren wie Peptiden sind die Benzoyl-, Naphthalinsulfo-, Phenyl- bzw. Naphthylisocyanat- und verwandte Verbindungen wiederholt dargestellt worden, zumal sie oft zum Nachweis geeignet sind.

Biologisch wichtig sind manche Methylsubstitutionsprodukte der Aminosäuren, wie die Betaine.

Aldehyde können unter Wasseraustritt gebunden werden. So entstehen mit Formaldehyd Methylenverbindungen:

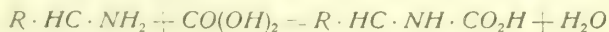


$$\text{CO}_2\text{H}$$

$$\text{CO}_2\text{H}$$

Während die Aminosäure neutral reagiert, ist die Methylenverbindung sauer; die Anzahl der entstandenen Kondensationen bzw. der ursprünglich vorhandenen NH_2 -Gruppen kann also leicht durch Titration festgestellt werden („Formoltitration“ von S. P. L. SÖRENSEN, *Bio. Z.* 7, 45, 407 [1907]).

Bei der Sättigung von kalter wässriger Aminosäurelösung mit Kohlensäure wird diese addiert:



$$\text{CO}_2\text{H}$$

$$\text{CO}_2\text{H}$$

Verwendet man z. B. die Erdalkalisalze der Aminosäuren, so entstehen die Salze der (2basischen) Carbaminsäuren, die sich unter Kohlensäureabgabe allmählich zersetzen (M. SIEGFRIED, *Z. physiol. Ch.* 44, 85 [1905]; 46, 401 [1905]; 58, 226 [1908]; 65, 295 [1910]). Das Verhältnis der aufgenommenen Kohlensäure zur Stickstoffmenge gibt bei Aminosäuren und nicht hochmolekularen Peptiden Aufklärung über die Zahl der NH_2 -Gruppen.

¹ Außerdem wären in erster Linie noch die Arbeiten A. KOSSELS über die Protamine zu nennen.

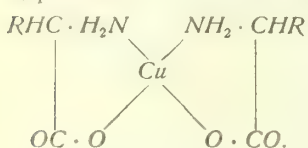
Durch salpetrige Säure wird die Aminogruppe unter Entbindung von Stickstoff durch Hydroxyl substituiert; diese Reaktion wurde von D. D. VAN SLYKE (J. biol. Ch. 7, Proc. 34–36 [1910]; B. 43, 3170 [1910]; 44, 1684 [1911]; J. biol. Ch. 9, 185, 205 [1911]; 10, 15 [1911]; 12, 275 [1912]; 16, 39 [1914]) für die Bestimmung der freien NH_2 -Gruppen ausgearbeitet. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Proteine sind Desaminoproteine erhalten worden.

Eine andere Desamidierungsreaktion wird von lebhaft gärender Hefe bewirkt, wobei zugleich die Carboxylgruppe abgespalten wird. So entstehen aus den Aminosäuren, wie F. EHRICH fand, die Fuselöle (s. Amylalkohol, Bd. I, 425).

Die Carboxylgruppe. In der Carboxylgruppe der Aminosäuren und ihrer Homologen ist der Wasserstoff bzw. das Hydroxyl substituierbar; so sind, abgesehen von Salzen, Ester, Amide, Azide, Chloride etc. der Aminosäuren und Peptide hergestellt worden.

Bei der Fäulnis wird die Carboxylgruppe der Aminosäuren abgespalten, und es entstehen Amine bzw. Diamine; werden die Basen desamidiert, so erfolgt häufig eine Oxydation zu kohlenstoffisomeren Fettsäuren.

Komplexverbindungen. Bei den eben zusammengestellten Reaktionen, die sich im wesentlichen auf Aminosäuren und Peptide beziehen, zeigt sich, daß in jedem Fall das Reaktionsprodukt saurer oder alkalischer als der ursprüngliche Stoff ist; durch die Substitutionen in einer Gruppe werden an anderer Stelle im Molekül Affinitäten frei. Auf das Auftreten solcher weisen auch die Salze der Aminosäuren, speziell die Schwermetallsalze hin. Das Metall ist gleichzeitig durch Haupt- und durch Nebenvalenzen an eine Molekülkomponente gebunden. Bei diesen „inneren Komplexsalzen“ ist die Konzentration der Metallionen sehr gering. Charakteristisch ist der Ringschluß, u. zw. entstehen zumeist nur Fünf- und Sechsringe. So schreibt H. LEY (Z. Elektrochem. 10, 954 [1904]) den Kupfersalzen der α -Aminosäuren folgende Konstitutionsformel zu:



Die inneren Kupferkomplexsalze zeigen nicht das Blau der gewöhnlichen Kupfersalze, sondern Blauviolett wie die Kupferammoniakverbindungen. Den Kupfersalzen entsprechen die Nickelsalze durchaus. Im Gegensatz hierzu reagieren die Lösungen der Salze der Alkalien und Erdalkalien stark alkalisch, sind also weitgehend dissoziiert. Daß aber ganz allgemein die α -Aminosäuren zur Bildung innerer Komplexsalze sehr befähigt sind, haben L. TSCHUGAEFF und E. SERBIN (C. r. 151, 1361 [1910]) erwiesen. Wenn die Aminosäure das Kation bildet, liegen die Verhältnisse vermutlich ähnlich. Die nähere Kenntnis der Komplexe fehlt bisher, nur Analogieschlüsse sind vorerst möglich. Vor allem ist die Mitwirkung von Nebenvalenzen zwischen den Komponenten wahrscheinlich, wenn komplexe Säuren an der Salzbildung beteiligt sind. Solche komplexen Säuren bilden die meisten als Alkaloidreagenzien bekannten Verbindungen, die noch zu erwähnen sind.

Neutralsalze. Schon bei den einfachen Aminosäuren läßt sich erwarten, daß die Reaktionen noch komplizierter werden, wenn zugleich Salze oder auch andere Aminosäuren in Lösung sind. Sie geben nämlich mit Neutralsalzen gut definierte Komplexverbindungen (P. PFEIFFER und J. v. MODELSKI, Z. physiol. Ch. 81, 329 [1912]; 85, 1 [1913]); z. B. Glykokoll und $CaCl_2$:

1. $CaCl_2$, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, 3 H_2O ; 2. $CaCl_2$, 2 ($NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$), 4 H_2O ; 3. $CaCl_2$, 3 ($NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$).

Allgemein: $\left(\begin{array}{c} H_2N \cdot R \cdot C : O \dots \\ \quad \quad \quad OH \end{array} \right)_m MX_n$ (B. 48, 1289 [1915]). In den salzhaltigen wässrigen Lösungen der Aminosäuren ist ein Teil der letzteren mit den Salzen und ihren Ionen zu Komplexen verbunden; dasselbe gilt von den Peptiden und den Eiweißstoffen (P. PFEIFFER, B. 48, 1938 [1915]). PAULI ist auf anderen Wegen zu der Ansicht gekommen, daß die empfindliche Abhängigkeit der Proteine von der Anwesenheit der Neutralsalze gleichfalls mit der Bildung von Komplexsalzen zusammenhängt.

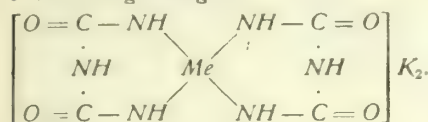
Die Proteine verhalten sich gegenüber den Neutralsalzen, vor allem der Alkalien und Erdalkalien, zum Teil so verschieden, daß diese Unterschiede mit zu ihrer Klassifizierung (s. S. 510) verwendet werden. So ist die Gruppe der Globuline nur in verdünnten Salzlösungen löslich. Höhere Salzkonzentrationen wirken ganz allgemein fällend. Die obere und untere Fällungsgrenze, die Konzentrationen, innerhalb deren diese Fällung eintritt, gelten als charakteristisch für den betreffenden Eiweißstoff. Diese Konzentrationen sind aber sehr abhängig von einem Gehalt der Lösung an Wasserstoffen. Die fraktionierte Ausfällung durch Neutralsalze ist eines der wenigen verfügbaren Mittel zur Trennung der Proteine voneinander wie von Fremdstoffen. Als Salze dienen meist Kochsalz, Ammonium-, Magnesium-, Zinksulfat.

Bei der Fällung durch Alkalisalze spielen die Anionen eine wesentliche Rolle, u. zw. fallen im Sinne der Reihe Citrat > Tartrat > Sulfat > Acetat > Chlorid > Nitrat > Jodid > Rhodamid die linksstehenden Glieder stärker als die rechtsstehenden, die letzten beiden überhaupt nicht mehr. Während sich die Reihe bei alkalischer Reaktion nicht ändert, kehrt sie sich bei saurer um. Die Erfahrung hat gezeigt, daß dieselbe Reihe bei verschiedenen physikalischen und physiologischen Vorgängen wiederkehrt.

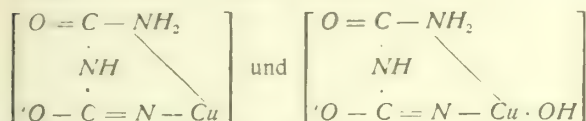
Peptidbindung. Zu der Reaktionsfähigkeit der Carboxyl- und Aminogruppen kommt bei den Peptiden und Proteinen noch die der Peptidbindung $NH-CO$ hinzu. Es ist sicher, daß auch hier eine Bindung von Säure bzw. von Base stattfindet (M. SIEGFRIED und H. LIEBERMANN, Z. physiol. Ch. 54, 437 [1908]).

Die Reaktionsfähigkeit der Peptidverknüpfungsstelle zeigt sich am augenfälligsten darin, daß sie die Ursache der Biuretreaktion ist, einer Rosa- oder Violettfärbung, die auf Zusatz von etwas Kupfersulfat und reichlich Alkali erscheint. Mit Ausnahme der Dipeptide wird sie von den meisten Peptiden, insbesondere solchen mit längerer Kette, gegeben. Die Farbenintensität und ebenso der Ton nach Violett zu nehmen mit der Zahl der Peptidbindungen zu; am intensivsten sind sie beim nativen Eiweiß.

L. TSCHUGAEFF (*B. 40*, 1975 [1907]) hat für die Komplexverbindung des Biurets folgende Formel vorgeschlagen:



H. LEY und F. WERNER (*B. 46*, 4040 [1913]) diskutieren für die SCHIFFSche und eine von ihnen neu dargestellte Biuretverbindung die Formeln:



Auf die Konstitution des Farbenkomplexes lassen sich Analogieschlüsse aus den Arbeiten über die Biuretverbindungen ziehen, ohne daß die Frage aber hier ausgeführt werden soll.

Die Peptidbindung läßt Tautomerie zu, worauf H. LEUCHS und W. MANASSE (*B. 40*, 3235 [1907]) experimentell und T. B. ROBERTSON (*Phys. Chemie d. Proteine*, 1912) theoretisch hingewiesen haben. Insbesondere berücksichtigt dieser auch ihre Möglichkeit bei der Bildung von Proteinsalzen (W. PAULI, *Koll. Z.* **10**, 58 [1912]; *Bio. Z.* **59**, 479 [1914]; S. P. L. SÖRENSEN, *Erg. d. Physiol.* **12**, 479 [1912]).

Fällungsreaktionen. Nach diesen Hinweisen auf die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten bei den Reaktionen der Proteine mit Säuren, Alkalien und Salzen seien nun die wichtigsten zusammengestellt. Sie werden fast stets durch Zustandsänderung sinnfällig.

Oben ist bereits von den Alkaloidreagenzien gesprochen worden. Sie vereinigen sich mit vielen organischen Basen zu schwer löslichen Salzen. Dies ist besonders auch mit den stark basischen Aminosäuren (Diaminosäuren und Histidin) der Fall, dann mit basischen sowie höher molekularen Peptiden und mit Proteinen.

Zu diesen komplexen Säuren, die als eiweißfällende Reagenzien benutzt werden, gehören: Platinchlorwasserstoffsäure, Aurichlorwasserstoffsäure, Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän-, Silicowolframsäure und verwandte Verbindungen; Ferrocyanwasserstoffsäure, Metaphosphorsäure, Allotellursäure u. a.; Komplexverbindungen von Halogenen, vor allem von Jod wie Jodjodwasserstoffsäure, Jodeadmium-, Jodquecksilber- (BRÜCKESches Reagens), Jodwismut-Jodwasserstoffsäure. Ebenso geben die Proteine Niederschläge mit sauren Anilinfarbstoffen (HEIDENHAIN, *Pflügers Arch. ges. Physiol.* **90**, 115 [1902]) und mit anderen organischen Säuren wie Gerbsäure und mit den physiologisch wichtigen Nucleinsäuren, der Taurocholsäure und der Chondroitinschwefelsäure. Wichtige Fällungsmittel sind noch Nitroverbindungen wie Pikrinsäure und Pikrolonsäure; auch Trichloressigsäure wird angewendet.

Am besten untersucht ist das Verhalten der Phosphorwolframsäure gegenüber den Spaltprodukten der Proteine. Von den Aminosäuren werden in 5%iger schwefelsaurer Lösung gefällt: Lysin, Arginin, Histidin und Cystin. Einfache Peptide geben (ebenso wie die meisten Aminosäuren) keinen Niederschlag, ausgenommen natürlich solche, die die genannten Aminosäuren enthalten. Bereits manche Tripeptide geben in konz. Lösung eine Fällung, und von den Oktapeptiden an gleicht die Reaktion genau der der Eiweißstoffe. Ähnlich ist das Verhalten der Gerbsäure.

Ganz ähnlich wird Eiweiß von manchen Basen, u. zw. den Farbbasen gefällt (HEIDENHAIN, s. o.), ferner von basischen Eiweißstoffen wie den Histonen und Protaminen. Daß auch andere Basen, wie Coffein und Theophyllin, sich mit Proteinen verbinden, u. zw. wahrscheinlich zu Komplexverbindungen, haben PAULI und seine Mitarbeiter auf besonderem Wege gefunden (*Bio. Z.* **47**, 269 [1912]; **59**, 470 [1914]).

Hier sind auch die Fällungen mit den Salzen der Schwermetalle anzuführen; auf dieser Reaktion beruht die Giftigkeit sowie Desinfektionskraft z. B. der Salze des Quecksilbers, Silbers, Bleis etc. (über die quantitativen Verhältnisse s. bei GALEOTTI, *Z. physiol. Ch.* **40**, 492 [1904]; **42**, 330 [1904]; **48**, 481 [1906]).

Höchst eigenartig ist die Umwandlung, die native Proteine durch Säure und Alkali erleiden und deren Produkte als Acidalbumin bzw. Alkalialbuminat bezeichnet werden. Bringt man Eiweiß mit nicht zu geringen Mengen von Säure oder Alkali zusammen, so bilden sich allmählich glasige, durchsichtige bis weiße Gallerten; wählt man den Zusatz geringer, so entstehen Niederschläge. Für diese Vor-

gänge ist Salzgegenwart notwendig. Ihre Geschwindigkeit ist relativ größer bei Gegenwart von Alkali als von Säure; sie ändert sich auch nach der Natur der Proteine. Besonders erheblich ist die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäureverbindung des Muskeleiweißes Myogen; man hat deshalb einen eigenen Namen für das Produkt erfunden: Syntonin; doch wird diese Bezeichnung auch allgemein für Acidalbumine verwendet. Viel langsamer als Myogen wird Eieralbumin, noch schwerer Serumalbumin umgewandelt. Sehr schnell bildet sich Säurealbumin bei Gegenwart von Pepsin. Ebenso wirkt Temperaturerhöhung beschleunigend sowohl auf Entstehung des Säure- wie des Alkaliprodukts; beim Koagulationspunkt (s. S. 508) geschieht der Vorgang auch bei geringem Zusatz an Reagens fast momentan. Acidalbumin ist in Alkali, Alkalialbuminat in Säure löslich.

Die Einwirkungsprodukte von Alkali nennt C. PAAL (*B.* 35, 2195 [1902]) Protalbin- und Lysalbinsäure. Die Herstellung geschieht nach den *D. R. P.* 129031 und 132322 in folgender Weise: In eine Lösung von 15 g Ätznatron in 500 *ccm* Wasser werden 100 g Albumin eingetragen und durch Schütteln gleichmäßig verteilt. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis alles bis auf wenige Flocken gelöst ist. Die Behandlung, welche unter steter Ammoniakentwicklung verläuft, dauert etwa 1 Stunde lang. Dann gibt man verdünnte Essigsäure hinzu, solange noch ein Niederschlag entsteht. Hierbei entweicht unter starkem Schäumen Schwefelwasserstoff. Die Protalbinsäure fällt in feinen Flocken und größeren weichen Klumpen aus. Sie wird mit wenig Wasser gewaschen, verrieben und dialysiert. Nach 3 Tagen, während deren das Außenwasser öfters gewechselt wird, ist der Dialysatorinhalt nahezu aschefrei. Die Säure wird im Vakuum bei 100° gut getrocknet. Die Ausbeute beträgt 35–50% des Eieralbumins. Zur Gewinnung von freier Lysalbinsäure wird die ursprüngliche alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, auf dem Wasserbad stark eingedampft, mit überschüssiger 50%iger Schwefelsäure versetzt und dialysiert. Dann fällt man die Mineralsäure genau mit Barytwasser aus, dampft zum dünnen Sirup ein und tropft diesen in das mehrfache Volum Alkohol. Man erhält käsige, weiße Flocken in einer Ausbeute von 30% des Albumins.

Worauf die Reaktion dem Wesen nach beruht, ist unbekannt. Wie angedeutet, wird angenommen, daß es sich um eine Umwandlung an der Stelle der Peptidbildung handelt, jedenfalls dürfte die Angriffsstelle mit der des Pepsins identisch sein. Die Gegenwart von Neutralsalz soll an der Reaktion selbst nichts ändern; die Umwandlung des Eiweißes vollzieht sich aber auch ohne Salzgegenwart; doch ist sie dann nicht sichtbar, sondern wird es erst durch Zusatz von Salz, welches das Reaktionsprodukt ausfällt. Erhitzt man unvollständig dialysiertes Protein allein, so scheint sich gleichfalls nichts zu ändern. Auf Salzzusatz bildet sich aber auch hier ein Niederschlag. Genügend lange dialysiertes Eiweiß gerinnt dagegen beim Kochen ohne weiteres irreversibel; durch Alkoholfällung wird es unlöslich. Man nennt diese Eiweißreaktion Koagulation. Auf den Vorgang kann aber erst später bei der Besprechung der Kolloideigenschaften eingegangen werden.

Hydrolyse. Aus dem vorstehenden ergibt sich bereits, daß die Stelle der Peptidbindung wesentlich an der Reaktionsfähigkeit der Proteine beteiligt ist. Die praktisch wichtigste Reaktion, die hier stattzufinden vermag, ist aber die Sprengung der Bindung, die Hydrolyse, die durch Säuren, Alkalien und Fermente bewirkt wird. Hierbei wirken die Agenzien als Katalysatoren, d. h. sie verändern sich nicht im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion, sondern wirken nur beschleunigend auf diese ein. Kocht man Eiweißstoffe mit *konz.* Salzsäure etwa 6–12 Stunden, mit 25–33%iger Schwefelsäure etwa 24 Stunden am Rückflußkühler, dann pflegt die Biuretreaktion nicht mehr einzutreten; mitunter sind aber erheblich längere Zeiten notwendig. Das Reaktionsprodukt ist dunkelbraun gefärbt („Huminstoffe“) und enthält die Aminosäuren, die im Eiweiß vorhanden waren; manche freilich, wie Tryptophan, werden zum großen Teil zerstört. Bei der Hydrolyse durch Alkalien ist die Zersetzung der Reaktionsprodukte noch erheblicher; Arginin wird in seine Bestandteile zerlegt, auch Histidin wird zersetzt; aktive Aminosäuren werden zumeist racemisiert. Wendet man an Stelle der Mineralsäuren schwächere, z. B. organische Säuren

an, dann pflegt der Abbau unvollständig zu sein. Auch die Zerlegung mit überhitztem Wasserdampf wirkt ähnlich, führt aber bei längerer Reaktion gleichfalls zur Zerstörung von Aminosäuren. Durch vorsichtige Behandlung mit starker Säure bei niedriger Temperatur lassen sich, wie bereits angegeben, Peptide aus den Proteinen herauspalten. Die synthetischen Polypeptide werden schon durch etwa 5ständiges Kochen mit *konz.* Salzsäure vollständig in die Aminosäuren zerlegt.

Bedeutend empfindlicher sind die Proteine gegen die Reagenzien, die ihren Abbau im Organismus bewirken, gegen die Fermente. Soweit bis jetzt zu übersehen ist, lassen sich diese in 3 Gruppen teilen:

1. in die Gruppe vom Typus des Pepsins, des Magenferments, das in etwa 1/100-Salzsäurelösung wirkt und nur native Eiweißstoffe (nicht die Protamine) bis zu Peptiden (Albumosen und Peptonen) spaltet;

2. in die Gruppe vom Typus des Trypsins, des Ferments der Bauchspeicheldrüse; bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion wirksam, greift es sowohl Proteine — allerdings wenigstens gewisse Skleroproteine sehr schwer — wie Peptide an und zerlegt sie schließlich bis zu den Aminosäuren;

3. in die Gruppe vom Typus des Erepsins aus der Schleimhaut des Dünndarms; bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion ist es nur auf Peptide abgestimmt, die hydrolysiert werden; native Eiweißstoffe werden nicht angegriffen.

Manche proteolytische Fermente sind mehr, manche weniger empfindlich gegen die Reaktion, insbesondere sind Pflanzenfermente vom Trypsintypus bekannt, die auch schwach saure Reaktion vertragen. Manche vereinigen den peptischen und tryptischen Typus, greifen also natives Eiweiß an und zerlegen es bis zu den Aminosäuren. Die größte Schwierigkeit bei der Beurteilung besteht darin, daß bisher alle Mittel zur Zerlegung von Fermentgemischen, wie sie wohl zumeist vorliegen, versagen.

Den proteolytischen Fermenten nahestehend ist die Arginase, die Arginin in Ornithin und Harnstoff spaltet.

Zu chemisch klaren Ergebnissen haben bisher natürlich nur Versuche mit wohldefinierten Peptiden und Fermenten vom zweiten und dritten Typus geführt, Versuche, die in der Hauptsache von E. FISCHER, E. ABDERHALDEN und ihren Schülern ausgeführt wurden. Es hat sich gezeigt, daß für die Angreifbarkeit eines Peptids durch ein tryptisches oder ereptisches Ferment folgende Punkte in Betracht kommen:

1. Die optische Aktivität der Aminosäuren. Es werden nur solche Peptide angegriffen, welche die in der Natur vorkommende Form der Aminosäuren enthalten.

2. Die Anordnung der Aminosäuren. Von den verschiedenen Isomeren werden nur bestimmte Modifikationen angegriffen. Einige Beispiele gibt die folgende Tabelle; hier wurde das reine Pankreasferment des Hundes angewendet:

Angegriffen:	Nicht angegriffen:
Alanylglycin	Glycylalanin
Alanylalanin	Glycylglycin
Alanylglycylglycin	Leucylleucin
Leucylglycylglycin	Leucylalanin
Glycylleucylalanin	Diglycylglycin
Tetraglycylglycin.	Triglycylglycin.

Den gleichzeitigen Einfluß der stereochemischen Figuration zeigt das Nachstehende:

Angegriffen:	Nicht angegriffen:
d-Alanyl-d-alanin	d-Alanyl-l-alanin
	l-Alanyl-d-alanin
l-Leucyl-l-leucin	l-Leucyl-d-leucin
	d-Leucyl-l-leucin.

3. Die Länge der Kette. Schon die erste der vorstehenden Tabellen lehrt, daß das Peptid aus 5 Glycylresten angegriffen wird, das homologe Tetrapeptid nicht. Die Verhältnisse ändern sich im einzelnen natürlich je nach der Art der Bausteine des Peptids.

4. Die Natur des Ferments. Eine große Zahl von Versuchen, die wesentlich durch ABDERHALDEN und seine Schüler ausgeführt wurden, zeigte eine starke Verschiedenheit in der Wirkung der

von der Natur gebildeten Fermente. Z. B. wirkt Trypsin auf Glycyl-l-tyrosin, das ist dagegen seitens der Fermente des Blutplasmas und Serums nicht der Fall; diese zerlegen aber Diglycylglycin und Triglycylglycin, was Trypsin nicht vermag, wie aus der obigen Tabelle hervorgeht. Es lassen sich also auf diesem Wege Fermente kennzeichnen.

Verdaut man Eiweiß mit Trypsin, so werden manche Aminosäuren sehr rasch abgespalten, wie schon W. KÜHNE und seine Schüler (Verh. Heidelberger Nat. Ver. **1**, 236 [1876]; *Z. Biol.* **19**, 159 [1883]; **22**, 423 [1885]; **23**, 381 [1887]) fanden. Sehr bald werden Tyrosin, Tryptophan und Cystin frei, besonders langsam Prolin und Phenylalanin. KÜHNE bildete sich die Ansicht, daß ein Teil der Verdauungsprodukte für Trypsin weiter unangreifbar sei, wofür auch Versuche von E. FISCHER und E. ABDERHALDEN sprechen (*Z. physiol. Ch.* **39**, 81 [1903]; **40**, 215 [1903]; **42**, 528 [1904]; **44**, 284; **46**, 159 [1905]; **53**, 315 [1907]); diesen Rest nannte er Antipepton, den Anteil des Proteins, aus dem er entsteht, Antigruppe; das durch Trypsin erhaltene Gemisch an Peptiden Hemipepton; den Teil des Proteins, der es liefert, Hemigruppe. Heute nimmt man an, daß der Eiweißzerfall durch das Ferment teils verschieden schnell, teils gar nicht weiter angreifbare Peptide liefert, deren weiterer Abbau stufenweise verläuft. Die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen sind sehr verschieden.

Über die Wirkung des Pepsins ist viel weniger bekannt, weiß man doch vor allem nicht, wie erwähnt, ob es nicht eine andere Verkettungsart der Eiweißbausteine ist als die peptidartige, die als Angriffsstelle dient. Gemäß der KÜHNESCHEN Anschauung für Trypsin entwickelte NEUMEISTER (s. bei KÜHNE) eine homologe für die Pepsinwirkung; die Produkte nannte er Anti- und Hemialbumosen.

Im hochentwickelten tierischen Organismus mit seiner fein ausgearbeiteten chemischen Arbeitsteilung vollzieht sich der Abbau des Proteins in der zweckmäßigsten Weise. Nach der mechanischen Zerkleinerung im Mund wirkt im Magen das Pepsin ein. Es zerlegt das Protein in Polypeptide. Diese werden im Darm weiter vom Trypsin in Aminosäuren gespalten, wobei zugleich auch die Möglichkeit besteht, größere Bruchstücke des Eiweißes anzugreifen. Was dem Trypsin entgangen ist, vermag das Erepsin zu zertrümmern. Dieser stufenweise Vorgang, der zum möglichst vollständigen Abbau führt, ist zugleich für die Resorption von größter Wichtigkeit. Auch die Mikroorganismen scheinen, z. B. bei der Fäulnis, Eiweiß in ähnlicher Art allmählich bis zu der Aminosäure abzubauen, die dann in der oben angegebenen Weise weiter angegriffen werden.

Die Spaltprodukte. Die grundlegenden Versuche und die ersten Hypothesen über die Zwischenprodukte der Verdauung stammen, wie oben angedeutet, von KÜHNE. Er bezeichnet als Albumosen die Spaltprodukte des Proteins, die nicht mehr koagulierbar, aber durch Neutralsalze (am besten in saurer Lösung) aussalzbar sind; die nicht aussalzbaren Spaltstücke (bzw. ihre Gemische) heißen Peptone.

Die Albumosen werden in die dem Eiweiß nahestehenden primären und in die Deuteroalbumosen, die den Übergang zu den Peptonen bilden, eingeteilt. Bei der Pepsinverdauung bilden sich aus dem Acidalbumin die primären Albumosen, Proto- und Heteroalbumose (durch Kochsalz aussalzbar; die Fällungsgrenzen beider für Ammoniumsulfat 24–42% der Sättigung mit diesem; Protoalbumose in 80% igem, Heteroalbumose in 32% igem Alkohol löslich); sie liefern weiter die Deuteroalbumosen (Deuteroalbumose A, Fällungsgrenzen für Ammoniumsulfat: 54–62%; Deuteroalbumose B: 70–95%, Deuteroalbumose C: 100% + Säure). Die Albumosen (auch Proteosen genannt) sind außer der Heteroalbumose leicht wasserlöslich und zeigen die Eiweißreaktionen außer der Koagulation. Als charakteristische Reaktion gilt ihre Fällbarkeit durch Salpetersäure, die bei manchen erst auf Salzzusatz eintritt; im Überschuß der Säure löst sich der Niederschlag leicht beim Erwärmen, fällt aber beim Abkühlen wieder aus. Die Albumosen zeigen die Biuretreaktion mit roter bis rotvioletter, die Peptone mit rosa bis roter Farbe.

Heute werden Albumosen und Peptone als Peptidgemische angesehen; in den Albumosen freilich, die von Pepsin weiter angegriffen werden können, müssen auch

geeignete Angriffstellen vorhanden sein, durch die sie sich von den synthetischen Polypeptiden unterscheiden (oder sie müssen — nach E. FISCHER — viel längere Ketten darstellen). Die Charakterisierung der Produkte durch ihre Aussalzbarekeit ist durchaus nicht eindeutig, weil die Löslichkeit in der Salzlösung zwar zum Teil mit der Länge der Peptidkette abnimmt, zum Teil aber auch durch die Natur der sie bildenden Aminosäuren bedingt wird; so sind z. B. schon Tri- und Tetrapeptid aussalzbar, falls sie Tyrosin oder Cystin (Aminosäuren, die selbst wenig wasserlöslich sind) enthalten. Auch die Löslichkeit der Peptide in Wasser oder Alkohol ist keineswegs eine einfache Funktion des Molekulargewichts. Z. B. sind die ausschließlich aus Glycin gebildeten Peptide im allgemeinen leicht wasserlöslich, das Penta- und Hexapeptid dagegen selbst in heißem Wasser schwer löslich. Daß auch die Löslichkeit der Bausteine nicht entscheidet, zeigt das leicht lösliche Leucyltyrosin, dessen Bausteine nur geringe Löslichkeit besitzen. In Alkohol sind die meisten Peptide unlöslich; manche lösen sich im amorphen Zustand, werden aber beim Erwärmen krystallinisch und alkoholunlöslich. Die niederen Glieder lösen sich meist leicht in Mineralsäuren und Alkalien (auch in alkoholischem Ammoniak), die hochmolekularen dagegen nicht.

Hier ist noch zu erwähnen, daß ebenso wie durch die Fermente auch durch Säuren die Proteine stufenweise abgebaut werden, also Albumosen und Peptone bilden, bevor sie in die Aminosäuren zerfallen. Über Peptide, die aus solchen Gemischen isoliert wurden, s. S. 497. M. SIEGFRIED (*Z. physiol. Ch.* **43**, 44 [1904]; **48**, 54, 67; **50**, 129, 163 [1906]) hat die stark basischen Kyrine durch Behandlung mit 12–17% iger Salzsäure im Brutschrank dargestellt.

Auch bei Alkalibehandlung des Proteins werden (aus dem Alkalialbuminat) zunächst Albumosen erhalten, ebenso bei der Spaltung mit Wasser im Autoklaven (sog. Atmidalbumosen).

Isolierung und Bestimmung der Aminosäuren. Wesentlich dank den Arbeiten A. KOSSELS und E. FISCHERS ist es gelungen, die letzten Spaltprodukte der Proteine, die Aminosäuren, so weit voneinander zu trennen, daß auch die annähernde Abschätzung ihrer Mengen im Eiweiß möglich ist. Dies bildet eine wesentliche Ergänzung zur Erkenntnis der Peptide.

Man untersucht in 4 Anteilen getrennt: 1. die Monoaminosäuren gemeinsam mit Prolin (außer den unter 3 und 4 genannten); 2. die Diaminosäuren gemeinsam mit Histidin; 3. Tyrosin und Cystin; 4. Tryptophan.

1. Die Gewinnung der Monoaminosäuren erfordert 250–500 g Eiweiß. Dieses wird mit der 3fachen Menge Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 10–24 Stunden (nach Bedarf länger) gekocht; dann wird durch Leinwand filtriert. Aus dem Filtrat entfernt man Glutaminsäure als Chlorhydrat. Zu diesem Zweck wird im Vakuum konzentriert, HCl eingeleitet und bei 0° krystallisieren gelassen; das Gemisch von den Chloriden der Aminosäure und des NH_3 wird durch Zusatz von eiskaltem Alkohol abgeschieden. (Die Abtrennung des NH_3 von der Aminosäure geschieht leicht durch Kochen mit $Ba(OH)_2$.) Nach Entfernung des Glutaminsäurechlorids dampft man im Vakuum bis zur Sirupdicke ein und versetzt mit absolutem Alkohol (1 l für 300 g Eiweiß). Durch Sättigung mit trockenem HCl werden die Aminosäuren verestert. Zur Entfernung des gebildeten Wassers wird der Alkohol im Vakuum abgedampft, durch neuen (absoluten) ersetzt und wiederum mit trockenem HCl gesättigt. Sind nennenswerte Mengen von Glykokoll vorhanden, so engt man im Vakuum auf $\frac{2}{3}$ des Volums ein, impft mit einem Krystall von Glykokollesterchlorhydrat und läßt bei 0° stehen. Aus dem Filtrat können nach dem Einengen neue Mengen erhalten werden. Das Filtrat (vermengt mit dem beim Umkrystallisieren des Glykokollesterchlorids erhaltenen) wird wieder im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingengt, wobei der freie HCl möglichst entfernt werden soll.

Zur weiteren Verarbeitung dient z. B. folgendes Verfahren: Das Gemisch der salzsauren Ester wird in der 3fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und nach Feststellung der erforderlichen Menge an frisch bereitetem Natriumäthylat diese zugefügt. $NaCl$ wird unter Zusatz von Äther und Abkühlung abfiltriert. Man destilliert den Alkohol im Vakuum ab und fraktioniert das zurückbleibende braune Öl, das Estergemisch der Aminosäuren. Hierbei werden folgende Anteile erhalten:

1. Bis 60° bei 10 mm Druck: Glykokoll, Alanin, Leucin und Prolin;
2. $60-90^{\circ}$ " 10 " " Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin;
3. 100° " 0,5 " " Leucin, Prolin;
4. $130-180^{\circ}$ " 0,5 " " Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Serin.

Die 1., 2. und 3. Fraktion der Ester werden durch 6–7stündiges Kochen mit der 5–10fachen Wassermenge wieder zu den Aminosäuren verseift. Leucin kann dadurch erhalten werden, daß es als ziemlich unlöslich in Wasser auskristallisiert, oder auch durch Ausschütteln seines Esters aus der wässrigen Lösung mittels Äthers. Prolin ist die einzige alkohollösliche Aminosäure dieser Fraktionen, wird daher durch Auskochen des verseiften und zur Trockne eingedampften Rückstandes mit Alkohol gewonnen. Die Trennung von Valin, Leucin und Isoleucin muß durch fraktionierte Krystallisation der Aminosäuren, ev. mittels Methylalkohols, oder ihrer Kupfersalze geschehen; auch die Abtrennung von Leucin und Isoleucin als Bleisalzen ist angewendet worden. Die Methoden sind nicht befriedigend; hier zeigt sich besonders stark die Beeinflussung der Löslichkeit in den Mischungen von Aminosäuren. Alanin wird von Glykokoll durch neuerliche Umwandlung in die Ester (wobei man Glykokollsterchlorid wie oben entfernt) oder mit Hilfe des in *konz.* Lösung unlöslichen Glykokollpikrats isoliert. Die Trennung von Valin erfolgt mittels fraktionierter Krystallisation der Aminosäuren oder ihrer Kupfersalze. — 4. Fraktion. Der Ester des Phenylalanins kann durch seine geringe Wasserlöslichkeit abgetrennt werden. Man löst in dem 5fachen Volum Wasser, gewinnt den sich ev. ölig ausscheidenden Ester und extrahiert außerdem mit Äther; der Ester wird mit Salzsäure verseift. Die restlichen in Wasser gelösten Ester werden mit dem doppelten Volum kalt gesättigten Barytwassers durch 2stündiges Erwärmen gespalten. Bei längerem Stehen kristallisiert das *rac.* asparaginsäure Barium aus. Aus dem bariumfreien Filtrat wird Glutaminsäure wieder als Chlorid gewonnen. Im Rückstand ist das schwierig rein isolierbare Serin.

2. Die Bestimmung der Diaminosäuren und des Histidins ist nach KOSSEL mit etwa 25–50 g Eiweiß möglich; die Hydrolyse erfolgt mit einer Mischung aus 6 T. Wasser und 3 T. *konz.* H_2SO_4 auf 1 T. Protein, am besten im Ölbad bei 105° durch 14–24 Stunden. Hierauf wird in der Hitze mit *konz.* Barytlauge bis zu schwachsaurer Reaktion die Schwefelsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird wiederholt gründlich ausgekocht. Das heiße Filtrat versetzt man mit heißgesättigter Silber-sulfatlösung, bis bei der Tüpfelprobe mit Barytwasser eine gelbe Fällung (nicht mehr weiß) entsteht; dann wird bis 40° abgekühlt und Barytmehl bis zu einem kleinen Überschuß hinzugefügt. Von dem Niederschlag an Arginin- und Histidinsilber filtriert man ab; Lysin ist im Filtrat. Die Fällung wird mit Barytwasser verrieben und nochmals filtriert, in schwefelsaurem Wasser suspendiert und mit H_2S zerlegt. $BaSO_4$, Ag_2S und H_2S werden durch Filtration bzw. Eindampfen entfernt. Histidin fällt man als Hauptmenge in 5%iger schwefelsaurer Lösung mit Quecksilbersulfat, läßt 24 Stunden stehen und filtriert vom Histidin-Quecksilbersulfat ab. Hg wird mit H_2S ausgefällt, H_2SO_4 mit $BaNO_3$; nach der Filtration und Einengung schlägt man mit $AgNO_3$ Histidinsilber nieder, bis die Tüpfelprobe mit Barytwasser wieder Gelbfärbung zeigt; dann wird mit Baryt etwas alkalisch gemacht, wobei Histidinsilber ausfällt. Die Metallhistidinverbindungen werden vereinigt, mit H_2S zerlegt und Histidin als Chlorid oder Pikrolonat gewonnen. Im Filtrat des Histidinsilbers ist Arginin, das als Nitrat oder auch als Pikrolonat erhalten wird. Das Lysin enthaltende Filtrat der Silbersalze der zuletzt genannten Basen wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit H_2S silberfrei gemacht. Nach Entfernung der Niederschläge fällt man bei Gegenwart von 5% H_2SO_4 in nicht zu großer Verdünnung Lysin mittels Phosphorwolframsäure. Das abgetrennte Salz läßt sich mit Baryt zerlegen, die vom phosphorwolframsauren Barium abfiltrierte Base als Pikrat fällen.

3. Tyrosin und Cystin können unter den Spaltungsprodukten des Proteins in gesondertem Versuch wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser nach Neutralisation (am besten nach Hydrolyse mittels H_2SO_4 und deren Entfernung durch $Ba(OH)_2$) und Einengen erhalten werden. Da Cystin durch Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von 5% H_2SO_4 gefällt wird, gelingt die Zerlegung des Niederschlags in beiden Aminosäuren.

4. Tryptophan wird bei der Säurehydrolyse zum größten Teil zerstört und daher durch Trypsinverdauung gewonnen. Die Verdauung geschieht so lange, bis bei Zusatz von Bromwasser das Maximum von rotvioletter Färbung auftritt; dann wird angesäuert, gekocht, filtriert und im Vakuum eingengt. Man setzt (ev. nach Abtrennung von ausgeschiedenem Tyrosin) H_2SO_4 bis zu 5% zu und fällt mit Quecksilbersulfat. Der Niederschlag wird mit 5%iger H_2SO_4 gewaschen, bis keine Verunreinigung mit Tyrosin mehr vorhanden ist, mit H_2S zerlegt und nochmals fraktioniert mit H_2SO_4 gefällt; zuerst fällt die Cystin-, dann die Tryptophanverbindung. Sie wird mit H_2S zerlegt.

Die Isolierung von Oxyprolin ist so schwierig, daß sie nur selten durchgeführt wird.

Die folgende Tabelle, deren Zahlen aus ABDERHALDENS Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1914, 3. Aufl., S. 400, entnommen sind, zeigt die Zusammensetzung einiger Proteine, die auf solche Weise bestimmt wurde. Wie die obige Darstellung ergibt, handelt es sich besonders bei den Monoaminosäuren nur um Orientierungswerte.

Andere chemische Vorgänge. Die Eiweißstoffe sind noch insoweit reaktionsfähig, als dies durch ihre Bausteine bedingt ist. So reagieren insbesondere die cyclischen Aminosäuren mit Halogenen. Auch natürliche halogenhaltige Proteine sind bekannt geworden, so das jodhaltige Thyreoglobulin der Schilddrüse und das Gorgonin der Korallen; hier scheint Jod in der Form von Dijodtyrosin vorhanden zu sein.

Im Laboratorium sind noch verschiedene Oxydations-, Nitrierungs- und andere Umwandlungsprodukte der Proteine hergestellt worden.

Aminosäuren	Eieralbumin	Serum- globulin	Fibrin	Casein	Edestin aus Hanf	Gliadin aus Weizen
Glykokoll	0	3,5	3,0	0	3,8	0
Alanin	3,0	2,2	3,6	0,9	3,6	2,5
Serin	—	—	0,8	0,23	0,3	0,1
Cystin	0,3	1,2	1,0	0,06	0,25	0,45
Valin	1,0	2,0	1,0	1,0	vorhanden	0,3
Leucinfraction	7,0	15,0	15,0	10,5	21,0	6,0
Phenylalanin	4,5	3,8	2,5	3,2	2,5	2,6
Tyrosin	1,0	2,5	3,5	4,5	2,1	2,4
Histidin	—	—	vorhanden	2,6	2,2	1,7
Lysin	2,0	—	4,0	5,8	1,65	0
Arginin	2,0	—	3,0	4,8	14,0	3,4
Asparaginsäure	1,5	2,5	2,0	1,2	4,5	1,2
Glutaminsäure	9,5	8,5	10,4	11,0	14,0	37,0
Prolin	2,5	2,8	3,6	3,1	1,7	2,4
Oxyprolin	—	—	—	0,25	2,0	—
Tryptophan	vorhanden	vorhanden	vorhanden	1,5	vorhanden	ungefähr 1

Über die Entstehung der Aminosäuren in der Pflanze ist wenig Sicheres bekannt. Am wahrscheinlichsten ist in der grünen Pflanze eine Bildung aus Kohlenhydraten und Ammoniak. Die nicht-grünen, vor allem die Pilze, vermögen offenbar aus primitivem Ausgangsmaterial alle biologischen Bedürfnisse durch Synthese zu befriedigen. Auch der höhere tierische Organismus ist, wie vor allem Versuche der letzten Jahre gezeigt haben, weitgehend synthetischer Arbeit fähig; so kann er sicherlich verschiedene Aminosäuren aufbauen. Doch sind ihm Grenzen gesetzt, z. B. erscheint die Neuschaffung des Benzolringes nicht möglich (deshalb genügt z. B. Gelatine, die keine Benzolringe enthält, nicht als Eiweißersatz). Aus den Aminosäuren, die bei der Verdauung gewonnen oder neu gebildet werden, werden die Proteine aufgebaut. Das Stoffwechselendprodukt des Abfalls an Aminosäuren im tierischen Organismus ist bekanntlich nicht Ammoniumcarbonat, wie man erwarten möchte, sondern bei den Säugern der — wohl durch Synthese aus NH_3 und CO_2 gebildete — Harnstoff, bei Vögeln und anderen Wirbeltieren die gleichfalls synthetisch entstandene Harnsäure.

Physikalische Eigenschaften.

Die Verbrennungswärmen für 1 g Eiweiß liegen zwischen 5000—6000 cal. Der Brechungskoeffizient der Lösungen ist ziemlich hoch, so daß er zur Analyse verwendbar ist. Die Absorption auch der ungefärbten Lösungen ist im Ultraviolett charakteristisch. Die Lösungen der Eiweißstoffe sind *opt.-akt.*, u. zw. linksdrehend; die spezifische Drehung ändert sich mit der Konzentration und der Reaktion (nach dem Salzgehalt) der Lösung, u. zw. drehen Eiweißionen bedeutend stärker als neutrales Eiweiß. Das Drehungsvermögen der Aminosäuren ist im allgemeinen gering, das der aktiven Peptide recht erheblich, so daß die Veränderung zur Untersuchung der Spaltung benutzt wird. Mutarotation ist nicht festgestellt worden. Die meisten Proteine sind amorph (auch viele Polypeptide), manche krystallisieren. Zum Teil finden sie sich in der Natur krystallisiert, wie gewisse Pflanzenglobuline und Vitelline aus Fischeiern. Zum Teil können sie künstlich durch vorsichtiges Aussalzen aus den Lösungen zur Krystallisation gebracht werden, wie Albumine aus Eiern und Blutserum, Hämoglobin u. a. Die Eiweißkrystalle scheinen isomorph, u. zw. hexagonal zu sein, sie sind positiv doppelbrechend. Sie stellen keineswegs eine einheitliche Substanz dar, im Gegenteil ist die Entstehung von Mischkrystallen viel wahrscheinlicher. Auch reichlich Salze, Farbstoffe und andere Fremdkörper sind in den Eiweißkrystallen enthalten. Die Eiweißstoffe sind geruchlos, ebenso die Aminosäuren und Peptide. Während die Aminosäuren häufig süßlichen Geschmack zeigen, pflegen die Polypeptide mäßig stark bitter zu schmecken, wie die Peptone. Die Proteine sind dank der erheblichen Teilchengröße in der Regel geschmacklos.

Molekulargewicht und Kolloidzustand. Es liegen außerordentlich viele Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts von Eiweißstoffen vor, u. zw. auf chemischem wie auf physikalischem Wege.

Besonders gut untersucht ist Hämoglobin durch HÜFNER (Engelmanns Arch. f. Physiol., Phys. Abt. 1894, 130; 1903, 217; 1907, 209). Da 1 g Rinderhämoglobin 0,00167 g Kohlenoxyd bindet, so berechnet sich daraus (unter der Annahme, daß 1 Mol. H_2 : 1 Mol. CO) 16721. Aus dem Eisengehalt desselben Hämoglobins (0,336%) ergibt sich 16606 (wenn 1 Atom Eisen im Molekül Hämoglobin enthalten ist). Eine direkte Bestimmung des osmotischen Druckes (10,8% und 1%) ergab 109,0 mm Hg oder das Mol.-Gew. von 16321. Die Werte stimmen also über. Erwarten gut miteinander überein.

Insbesondere ist man bei solchen Berechnungen auf chemischer Grundlage oft vom Schwefelgehalt ausgegangen, wobei zunächst natürlich ein Minimalwert erhalten wird. Erheblich unsicherer sind Wege, wie sie F. Hofmeister (Z. physiol. Ch. 24, 129 [1897]; 26, 462 [1898]) und E. Harnack (ebendort 5, 198 [1881]) eingeschlagen haben; jener zieht Schlüsse aus Jodierungsversuchen, dieser aus den Produkten der Einwirkung von Metallsalzen auf Eiweiß.

Von physikalischen Methoden sind solche sehr unsicher, bei denen geringe anhaftende Verunreinigungen starken Einfluß ausüben können, wie die Bestimmung des Gefrier- oder Siedepunkts der Lösung. Brauchbare Ergebnisse zeigten direkte Bestimmungen des osmotischen Druckes (B. Moore, Am. J. of Physiol. 7, 261 [1902]; Bioch. J. 2, 34 [1906]; R. S. Lillie, Am. J. of Physiol. 20, 127 [1907]), ferner bis zu einem gewissen Grad Diffusionsmessungen (R. O. Herzog und H. Kasarnowski, Z. Elektrochem. 13, 533 [1907]; Bio. Z. 11, 172 [1908]) und Äquivalentbestimmungen (z. B. E. Laqueur und O. Sackur, Hofmeisters Beitr. 3, 193 [1902]).

Das Resultat aller dieser Bemühungen ist, daß die Molekulargewichte der Protein- stoffe im allgemeinen von der Größenordnung der Zahlen gefunden wurden, die oben für Hämoglobin angegeben sind; es liegen also, wie bereits die Betrachtung der Kon- stitution gelehrt hat, sehr hochmolekulare Gebilde vor. Solche hochmolekularen Stoffe pflegen als Kolloide in Lösung zu gehen; dadurch, daß sie sehr große Moleküle oder Molekularkomplexe im Verhältnis zu denen des Lösungsmittels bilden, gleichen ihre Lösungen weitgehend feinen Suspensionen, und es treten Wirkungen der Ober- flächenkräfte zwischen den Molekülen (Kolloidteilchen) und dem Lösungsmittel auf. Der Radius eines solchen Eiweißteilchens in Lösung beträgt etwa $2\frac{1}{2} \mu$.

In der Tat sind die Eiweißstoffe längst als ein Typus der Kolloide bekannt, verdanken doch diese einem Protein den Namen.

Als vor wenigen Jahren die Kolloidchemie entstand, wurde viel generalisiert; auch in der Eiweiß- chemie ist jedenfalls zuviel „kolloidchemisch“ gedeutet worden. Inzwischen hat sich wieder eine gewisse Umwandlung vollzogen; einmal durch die Erkenntnis, daß prinzipielle Unterschiede zwischen den homogenen und mikroheterogenen Systemen nicht bestehen oder wenigstens nicht sprunghaft auftreten, und weiter durch die mehr chemische Betrachtungsweise der Eiweißstoffe bzw. ihrer Reaktionen; hierbei ist weitere Förderung von der Erkenntnis der Nebenvalezen zu erwarten.

Der Unterschied zwischen chemischem und physikalischem Geschehen ist schwer zu erkennen und gewiß überhaupt unscharf. Die chemische Individualität und Specificität tritt nur selten deutlich zutage, ohne zugleich von der Gegenwart von Fremdstoffen, z. B. gewissen Ionen wie H^+ und OH^- , abzuhängen; so auch bei den Protein- stoffen. Ferner sind auch diese ganz allgemein sehr reaktionsfähig, besonders, wie erörtert, zu Komplexbildungen sehr geneigt. Die stöchiometrischen Beziehungen sind infolge von Gleichgewichtsprozessen und geringer Affinität nicht klar zu erkennen. Hierzu kommt weiter, daß die Eiweißteilchen in wässriger Lösung aus verschiedenen großen Molekularkomplexen (mit erheblichem Wassergehalt) bestehen. Sie erleiden dauernd Veränderungen, wachsen unter Wasserverlust (meist irreversibel). Die Wasserbindung (Hydratation) ist dabei für das Verhalten sehr wesentlich; so geht mit der Verringerung des Wassergehalts die der Löslichkeit in salzhaltigem Wasser meist parallel. Temperaturzunahme beschleunigt die Wasserabgabe stark, im selben Sinn wirken chemische Bei- mengungen. Bei den Vorgängen kommt immer die Größe jedes Teilchens für sich in Betracht. Die Unsicherheit in der Deutung von Veränderungen ist also bereits begreiflich. Bestimmt man den osmo- tischen Druck von Eiweißlösungen bei Gegenwart von Neutralsalzen, so findet man Druckverminde- rung, d. h. daß Teilchen vereinigt werden, ihre Gesamtzahl also abnimmt. Bei konstantem Kation wirken die Anionen gemäß der Reihe Sulfat > Chlorid > Nitrat > Jodid > Rhodanat, also ebenso wie oben (s. S. 498) bei ihrer fallenden Wirkung angegeben wurde (R. S. Lillie, l. c.).

Eigenschaften von Proteinlösungen, die sich ohne weiteres durch die Teilchen- größe erklären, sind: ihre Unfähigkeit zu dialysieren, die Möglichkeit der Ultra- filtration durch geeignete Membranen, die Sichtbarmachung im Ultramikroskop.

Elektrochemisches Verhalten. Fast bei allen physikalischen Eigenschaften konstitutiver Art zeigen die Proteinlösungen Abhängigkeit von anwesenden Elektrolyten. Dies ist begreiflich, da sie sich ja mit Säuren, Basen und Salzen zu vereinigen vermögen und die entstandenen Verbindungen neue Eigenschaften besitzen. Ein Beispiel dieser Art bieten die bereits erwähnten Verhältnisse bei der optischen Drehung. Besonders auffällig und zugleich gut untersucht sind diese Erscheinungen bei der inneren Reibung. Sie nimmt schon bei geringem Säurezusatz sehr stark zu. Man erklärt dies

durch Steigerung der Hydratation der Eiweißteilchen; die elektrisch geladenen Eiweißteilchen, die Eiweißionen, sind wasserreicher, stärker gequollen als die neutralen. Auch die Quellung von Eiweißgelen wird im selben Sinn stark von Säuren beeinflusst. Der Zunahme der Viscosität entspricht eine Abnahme der Oberflächenspannung. Diese Verhältnisse zeigen die Notwendigkeit, in die elektrochemischen Eigenschaften der Proteine einen genaueren Einblick zu gewinnen.

Seiner chemischen Zusammensetzung gemäß gleicht Eiweiß hierin den Aminosäuren. In von Fremdstoffen völlig freier Lösung (wie sie annähernd von PAULI durch Schwächige Dialyse erhalten wurde, „neutrales“ oder „amphoterer“ Eiweiß) zerfällt es in wenig Wasserstoffionen, einen entsprechend geringen negativen Rest und der Hauptmenge nach in einen nichtdissoziierten (elektrisch-neutralen) Anteil. Durch Hinzufügen von sehr wenig Säure wird die an sich geringe Konzentration der Ionen noch verringert bis zu einem Minimum, also zugleich dem Maximum an nichtdissoziiertem Eiweiß, dem sog. isoelektrischen Punkt. Bei weiterem Säurezusatz wächst die Menge an Eiweißionen wieder, da Eiweißsalz gebildet wird. Die Eiweißionen sind, wie erwähnt, stark hydratisiert. Setzt man nun weiter Säure zu, so wird schließlich – unter Ausschluß von Proteolyse – ein Konzentrationsmaximum an Säureeiweiß erreicht; durch weiteres Steigen der Säurekonzentration bzw. des Anions der zugesetzten Säure wird die Ionisation des Eiweißsalzes zurückgedrängt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Alkalizusatz, nur treten hier viel leichter chemische Störungen ein. Bei dieser Betrachtungsweise muß hervorgehoben werden, daß hierbei die Eiweißlösung ohne Rücksicht auf ihren kolloiden Charakter behandelt wird. Dies ist nicht streng gerechtfertigt. Aber es ist so jedenfalls möglich gewesen, das Wesentliche der Erscheinungen klar herauszuarbeiten und den Sachverhalt übersichtlich zu gestalten. Zu erwähnen ist nur noch, daß die vorliegenden Versuche sich wesentlich auf wenige Typen von Eiweißstoffen erstrecken. Im allgemeinen ist der mehr saure oder alkalische Charakter der Proteine von der Art der Aminosäuren abhängig, die sie aufbauen, wie die Tabelle S. 510 ff. leicht erkennen läßt. Nach obigem muß bei Säurezusatz bis zum isoelektrischen Punkt die innere Reibung der Eiweißlösung abnehmen und hier ein Minimum besitzen. Das parallele Verhalten zeigt sich bei der optischen Drehung. Wie zu erwarten, tritt auch ein Quellungsminimum ein. Mit dem isoelektrischen Punkt können auch ein Löslichkeitsminimum, ein Fällungsoptimum (z. B. bei der Ausfällung einer Caseinsalzlösung durch Säure) und charakteristische Konzentrationslagen anderer ähnlicher Erscheinungen zusammenfallen. Hierbei sind aber die Ausschläge spezifisch von der Konstitution des Säureanions, nicht in erster Linie von der Stärke der Säure abhängig; dagegen ist bei der Entstehung von Eiweißsalzen mit Basen wesentlich die Dissoziationskonstante bestimmend.

Zur Orientierung über die Salzbildung der Proteine haben natürlich auch viele Leitfähigkeitsmessungen gedient. Deutlichere Ergebnisse brachten aber elektrische Überführungsversuche; vor allem ergab sich die Übereinstimmung zwischen dem so oder auf einem der oben angeführten Wege gemessenen isoelektrischen Punkt. Beispiele (nach P. RONA in OPPENHEIMER, Handb. d. Bioch., Ergänzungsbd. 1913, 64) bringt die folgende Tabelle:

	Isoelektrischer Punkt	
	bestimmt	
	durch Kataphorese	als Flockungsoptimum
Denaturiertes Serumalbumin	etwa $3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Serumglobulin	„ $4 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Casein	„ $2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Die Beweglichkeit der Proteinionen zeigt mit steigendem Säurezusatz gemäß der Wasserstoffionenbindung an das Eiweiß ein Anwachsen bis zu einem Grenzwert (bei Pferdeserumalbumin etwa $31 \cdot 10^{-5}$ bei 18°).

Das elektrometrisch bzw. elektrophoretisch meßbare Ionisationsmaximum von Säureeiweiß liegt bei derselben Säurekonzentration, welche das Viscositätsmaximum des Säureeiweißes, das Minimum der Alkoholkoagulierbarkeit und das Maximum seines Drehungsvermögens – bei Ausschluß von Proteolyse – bewirkt.

Bei Kolloiden werden im allgemeinen auch Vorgänge, die in dieser Darstellung bereits früher besprochen wurden, im Zusammenhang mit den elektrochemischen Erscheinungen behandelt, u. zw. das Verhalten gegenüber anderen Kolloiden. Gleichartig geladene Kolloide beeinflussen sich nicht, entgegengesetzt geladene fallen einander aus (W. BILTZ, B. 37, 1095 [1904]). Auf dieser Grundlage kann auch erklärt werden, warum die Proteine mit vielen der Alkaloidreagenzien (s. S. 499), die kolloide Säuren darstellen, ebenso mit Farbstoffen und mit anderen Kolloiden Niederschläge liefern. Bei diesen Reaktionen tritt ein Optimum ein, wenn solche Mengen vereinigt werden, daß sich die elektrischen Ladungen gegenseitig aufheben, also bei äquivalenten Konzentrationen. Ist eines der Kolloide im mäßigen Überschuß, so fällt aus, was entladen wurde; ist der Überschuß erheblich, so kann die Fällung auch ausbleiben, wobei man von einer Umladung des in ungenügender Menge vorhandenen Kolloids spricht. Diese Verhältnisse gleichen denen, die bei der Neutralisation einer schwachen Base durch eine schwache Säure auftreten können. Daß bei Kolloiden die entstehenden großen Komplexe meist unlöslich sind, erscheint umso weniger merkwürdig, als sie offenbar zugleich durch Adsorption vergrößert werden – worauf noch eingegangen werden wird – und nach dem Verlust der elektrischen Ladung, die eine gegenseitige Abstoßung der Teilchen bewirkt hat, ihrem Zusammenfallen nichts mehr im Wege steht. Eine solche kolloidchemische Auffassung erscheint für sog. Suspensionskolloide von größerer Bedeutung als gerade für Proteine. Für diese gewinnt sie Bedeutung dadurch, daß sich Suspensionen von denaturiertem Eiweiß ähnlich verhalten, wie gelöste. Übrigens gleicht auch das Verhalten der Proteine gegenüber den Schwermetallsalzen häufig dem hier beschriebenen (vgl. auch B. SZILLARD, J. Ch. Ph. 5, 495 [1907]).

Die qualitative Beurteilung der Eiweißreaktionen ist deswegen schwierig, weil das Verhältnis zwischen chemischen und Oberflächeneigenschaften heute überhaupt, aber insbesondere bei kolloiden Stoffen von so erheblicher chemischer Reaktionsfähigkeit wie den Proteinen, unklar ist.

Die quantitativen Fragen (auf die im vorstehenden nicht eingegangen wurde) ergeben sich dadurch, daß zwischen der Form des Massenwirkungsgesetzes, das für homogene Lösungen gilt, und der des Adsorptions- (und ebenso des Verteilungs-) Gleichgewichts äußerlich kein Unterschied besteht und daß ferner die Gleichgewichtserscheinungen bei kolloidgelösten Stoffen nicht reversibel sind, sondern infolge stetiger Änderung der Kolloidteilchen sich die Gleichgewichtslage mit der Zeit verschiebt. Insbesondere treten diese Schwierigkeiten auf, wenn 2 Kolloide aufeinander einwirken und wenn Stoffe — wie gewisse Ionen — in Lösung sind, die auf die Veränderung der Kolloidteilchen beschleunigenden Einfluß haben.

Oberflächenerscheinungen. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Erscheinungen, wo die Unterscheidung zwischen chemischer oder physikalischer Erklärung schwer fällt, stehen im folgenden zu besprechende, als deren Ursachen wenigstens zurzeit ziemlich allgemein Oberflächenkräfte angesehen werden; freilich mit ihnen mindestens eng verknüpft sind wohl auch hier häufig chemische Vorgänge.

Die hierher gehörigen Erscheinungen lassen sich auf folgende beiden Sätze zurückführen:

1. Gelöste Stoffe, die mit steigender Konzentration die Oberflächenspannung des Lösungsmittels vermindern, sammeln sich an der Flüssigkeitsoberfläche an und umgekehrt (die meisten kolloidgelösten Stoffe wirken im ersten Sinn);

2. An der Oberfläche werden solche Reaktionen begünstigt, bei denen Stoffe gebildet werden, welche die Oberflächenspannung herabsetzen.

Diese Ursachen bewirken leicht die Ansammlung des Gelösten an der Lösungsoberfläche. Eine oft beobachtete hierher gehörige Erscheinung ist die Häutchenbildung bei Lösungen der Proteine (METCALF, *Z. phys. Ch.* 52, 1 [1905], vgl. auch *Ann. Phys.* [4] 29, 1029 [1909]). Praktisch treten diese Häutchen beim Eindampfen (auch bei niedriger Temperatur) sehr störend auf.

Beschleunigt wird die Hautbildung noch durch Schütteln der Lösung mit Luft, da hierbei die Grenzoberfläche erheblich vergrößert wird (RAMSDEN, *Arch. [Anat. und] Physiol.* 1894, 517, *Z. phys. Ch.* 47, 336 [1904]; *Z. angew. Ch.* 1906, 1953).

Bildet ein fester Körper die Grenze gegenüber der Lösung, so tritt hier die Ansammlung des Gelösten ein, deren Menge bei großer Oberflächenentwicklung sehr erheblich sein kann; z. B. bei feinen Suspensionen. Die Kolloide verhalten sich gegenüber Krystalloiden häufig wie feine Suspensionen. Alle diese Vorgänge werden als Adsorption bezeichnet. Hier sind folgende Möglichkeiten der Adsorption gegeben:

1. Die „gelösten“ Proteinteilchen werden von einem festen Körper mit großer Oberfläche adsorbiert;

2. die als Suspension wirkenden Kolloidteilchen adsorbieren andere gelöste Stoffe;

3. Teilchen verschiedener Kolloide adsorbieren einander.

Alle 3 Fälle sind von Wichtigkeit. Der erste gilt speziell bei der Adsorption von Eiweiß, z. B. durch Tierkohle, Pulver, Mastixemulsion u. dgl., Methoden, die zur Gewinnung oder Entfernung von Eiweiß aus Lösungen angewendet werden. Um den zweiten handelt es sich bei Verunreinigungen der Proteine mit Fremdkörpern, z. B. Farbstoffen, wie sie sehr häufig sind; auch Ionen werden adsorbiert. Als Beleg für die Verschiedenheit der Auffassungen in diesem Gebiet möge dienen, daß man die Reaktion zwischen (kaum löslichem) Casein und verdünnten Mineralsäuren sowohl als Adsorption wie auch als Salzbindung angesprochen hat (*Am.* 38, 444 [1907] und *J. biol. chem.* 4, 35 [1907]). Der dritte Fall ist gleichfalls recht wichtig; hierher gehört die sog. Schutzwirkung gewisser Kolloide auf andere, z. B. von Eiweißstoffen auf Metallsole. Es ist bekannt, daß die Kolloide in beständige (reversible, lyophile Emulsions-) Kolloide und unbeständige eingeteilt werden; die letzteren, zu denen die Metallsole gehören, werden nun durch geeignete Zusätze aus der ersten Gruppe erheblich haltbarer gemacht, eine lautierte technische Aufgabe. R. ZSIGMONDY (*Z. anal. Ch.* 40, 697 [1901]) hat den Farbumschlag des roten, kolloiden Goldes dazu benutzt, die Wirkung von Schutzkolloiden zu kennzeichnen. Hier sind auch die „Verbindungen“ zwischen den (suspendierten) Lecithinen und anderen Lipiden mit Proteinen anzuführen. Im Zusammenhang mit dem zweiten und dritten Fall von Adsorption ist noch darauf hinzuweisen, daß bei der Ausfällung von Kolloiden meist gelöste Stoffe, z. B. auch der Stoff, der an der Niederschlagsbildung beteiligt ist, durch die entstehenden Niederschläge adsorbiert werden; hierauf wurde bereits z. B. bei der Eiweißfällung durch andere Kolloide hingewiesen. Im allgemeinen stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht schnell ein; seltener wird es langsam erreicht; meist ist dies (abgesehen von chemischen Reaktionen) der Fall, wenn Diffusionsprozesse eine Rolle spielen. Gerade bei Proteinstoffen ist dies nicht selten, u. zw. dann, wenn sie in Gelform vorhanden sind (z. B. bei der Gerberei, wo aber zugleich chemische Vorgänge stattfinden).

Hitzeoagulation. Das am häufigsten angewendete Mittel, Eiweiß aus Lösungen abzuschcheiden, ist die Koagulation des nativen Eiweißes durch Kochen. Sie ist S. 500 beschrieben worden. Jedenfalls treten 2 Vorgänge zusammen, Denaturierung und Ausflockung. Die Denaturierung besteht in einer Umwandlung, mit der wohl die Menge des an die Eiweißteilchen gebundenen Wassers geändert wird. Man könnte daran denken, daß der Vorgang der Acid- und Albuminatbildung verwandt ist, indem sich intramolekulare Eiweißsalze bilden. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich, wie es scheint, allmählich bei der oben angeführten Hautbildung und beim Schütteln. Auch das Altern (Hysteresis) der längerer Berührung mit Alkohol (vgl. auch S. 500 und 503), konz. Salzlösungen u. dgl. unlöslich. Der Temperaturkoeffizient der Denaturierung ist sehr erheblich, bei Serumalbumin 1,9 für 1° (*H. CHICK* und *C. J. MARTIN*, *J. Physiol.* 40, 404 [1910]; 43, 1 [1911]; 45, 61 [1912]). Damit ist zu erklären, warum die Gerinnungstemperatur annähernd konstant gefunden wird: bei steigender Temperatur läuft der Vorgang fast momentan ab. Zumal bei der großen Empfindlichkeit gegen Elektrolytgegenwart kann die Koagulationstemperatur zur Charakterisierung von Proteinen nicht dienen. Im allgemeinen können diese Vorgänge durch Eingriffe gehemmt werden, die die Teilprozesse verlangsamen, z. B. durch

Erhöhung der Viscosität (Zusatz von Glycerin u. dgl.), wodurch das Zusammentreten der Teilchen erschwert wird. Andere Proteine zeigen übrigens verschiedenes Verhalten. So koagulieren die Histone nur bei Salzgegenwart; der in Säure gelöste und neutralisierte Niederschlag bleibt gelöst und wird durch neuerliches Erhitzen ausgefällt.

Eiweißreaktionen.

Farbenreaktionen. Das Vorhandensein der Aminosäuren erklärt folgende Farbenreaktionen:

Reaktion auf Anwesenheit von	Bezeichnung der Reaktion	Ausführung
Benzolabkömmlinge und Tryptophan (Indolgruppe)	Xanthoproteinreaktion	Behandlung mit starker Salpetersäure (Nitrierung); meist erst beim Erwärmen starke Gelbfärbung, die auf Zusatz von NH_3 in Orange übergeht ($NaOH$: Bräunlich)
Tyrosin	MILLONsche Reaktion	Kochen von gelöstem Eiweiß mit MILLONS Reagens (Lösung von Hg in Salpetersäure + salpetriger Säure): Rosa bis rotbrauner Niederschlag (Reaktion auf Phenole)
Tyrosin und Histidin	PAULYsche Reaktion (Diazoreaktion)	Sodahaltige Eiweißlösung + mehrere <i>ccm</i> von Sodälösung + einige <i>cg</i> Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure): Kirschrot, beim Ansäuern Orangerot
Tryptophan	(ADAMKIEWICZ) HOPKINS und COLESche Reaktion	Eiweißlösung + Glyoxylsäure (durch Reduktion von Oxalsäure mit Na -Amalgam; häufig im Eisessig, auch im Äther enthalten) + konz. H_2SO_4 : Blauviolett
Tryptophan	—	Gewisse aromatische Aldehyde + trypt.-haltiges Protein + starke Salzsäure oder Schwefelsäure. p-Dimethylaminobenzaldehyd (EHRLICHs Reaktion): Rotviolett → Dunkelviolet. p-Nitrobenzaldehyd: Grün. Vanillin: Rot. Zusatz von $NaNO_2$ bewirkt bei allen 3 Blaufärbung.
SH_2 (Cystein)	Schwefelbleireaktion	Eiweißlösung + Alkali + Bleisalz: beim Erwärmen Braun- bis Schwarzfärbung, schließlich Niederschlag von PbS .
Kohlenhydratgruppe (häufig als Verunreinigung)	Reaktion von MOLISCH	Eiweißlösung + einige Tropfen Alkohol. α -Naphthollösung + konz. H_2SO_4 : Violett, auf Zusatz von Alkohol, Äther, Alkali: Gelb (statt α -Naphthol Thymol gibt Carminrot, beim Verdünnen Grün). (Furfuralbildung durch H_2SO_4 , dann Furfuralreaktion.)

Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin) gibt mit Aminosäuren, Peptiden (Peptonen) und Proteinen Blaufärbung.

Auf der Peptidbindung beruht die Biuretprobe; bei überschüssiger Natronlauge erscheint auf Zusatz von sehr wenig Kupfersulfat Violett färbung bei Eiweißstoffen, bei Peptiden Rotfärbung.

Fällungsreaktionen. Bei Sättigung mit Ammoniumsulfat (neutrale oder schwach saure Lösung) fällt alles Protein unverändert aus (Aussalzung). Beim Erhitzen in schwach essigsaurer oder stark salpetersaurer Lösung tritt Koagulation ein; diese Reaktion dient meist zur quantitativen Bestimmung (Koagulation). Durch Hitze koaguliertes Serumalbumin löst sich leicht in Salpetersäure (Unterschied von Eialbumin). Konz. Salpetersäure fällt in der Kälte. Beim Unterschichten einer Eiweißlösung mit der Säure entsteht an der Berührungsschicht der HELLERSche Ring. (In Albumoselösung entsteht bei Salzgegenwart durch Salpetersäure ein Niederschlag, der sich in der Wärme und im Säureüberschuß löst.) Alkaloidreagenzien wie Ferrocyankalium + Essigsäure, Phosphorwolframsäure + H_2SO_4 , Kaliumquecksilberjodid (BRÜCKESches Reagens) + Salzsäure, Gerbsäure + Essigsäure, Pikrinsäure + Citronensäure (ESBACHSches Reagens), Trichloressigsäure, Natriummetaphosphat + Salzsäure (Niederschlag sowohl im Überschuß von Metaphosphat wie in Salzsäure löslich) u. a. fallen. Schwermetallsalze fallen, der Niederschlag ist zum Teil im Fällungsmittel löslich.

Abscheidung von Proteinen aus Lösungen. Man kocht und fügt so lange vorsichtig verdünnte Essigsäure hinzu, bis das Eiweiß flockig abgeschieden ist. Fällungen mit Eisenacetat, Bleiessig, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure und anderen der genannten Reagenzien; hierbei werden auch manche Polypeptide ausgefällt. Aussalzen geschieht meist mit Ammonsulfat oder auch Kochsalz. Ausfällung von Eiweiß gelingt auch durch Niederschläge, Pulver u. dgl., z. B. Kaolin, Mastixemulsion (durch Zusammengießen einer 10%igen alkoholischen Lösung mit der doppelten Wassermenge). Letztere wendet man z. B. bei Serum an, indem 50 *ccm* Serum mit 500 *ccm* Mastixemulsion und 20 *ccm* Essigsäure versetzt werden; dies wird wiederholt und 20–30 *ccm* Magnesiumsulfat allmählich zugesetzt, bis der Niederschlag ausfällt. Ein wichtiges Fällungsmittel ist noch Alkohol, ebenso wirkt Aceton.

Einfache Eiweißstoffe.

Gruppe	Beispiele und Herkunft	Reaktion	Verhalten zu Fermenten	Charakteristische Bausteine	Fällungen	Löslichkeit	Koagulierbarkeit	Kristallisationsfähigkeit
Proteamine	Salmin (Lachs), Sturin (Stör), Clupein (Hering), Scombrin (Makrele), Cyprinine (Karpfen), Cycloperin (Seelase) und andere Proteamine aus Fischspermatozoen	Stark basisch	Angriffbar durch die proteolytischen Fermente außer Pepsin	Enthalten reichlich Diaminosaure, besonders Arginin (bis 87%); Cystin, Glykokoll und einige andere Monoaminosauren fehlen; der Menge nach treten die Monoaminosauren überhaupt zurück	Alkaloidreagenzien fallen nicht nur bei saurer, sondern auch bei neutraler und schwach alkalischer Reaktion. Schwach ammon. Eiweiß und prim. Albumosen	Freie Base leicht löslich in Wasser. Die schwach sauren Salze sind durch Kochsalz ausfällbar	Durch Erhitzen nicht koagulierbar	—
Histone	Histone aus Blutkörperchen, aus Thymus, aus Fischsperma (z. B. im Gadus, Lota, Centrophorus). Im Zellkern der weißen und roten Blutkörperchen mancher Fischspermatozoen	Basisch	Von allen proteolytischen Fermenten angreifbar. Pepsin liefert Histozepton, in neutraler Lösung durch Natriumpikrat fällbar	Ca. 30% Diaminosauren	Durch Alkalien, sp. Ammoniak fällbar; lösen sich im Überschluß. Mit Salpetersäure in der Kälte Fällung, die in der Wärme löslich ist. Alkaloidreagenzien fallen in neutraler und saurer Lösung. Neutrale Lösungen fallen salzarme Albuminlösungen	Löslich in Wasser. Geringe Salz mengen fallen bei neutraler, saurer und alkalischer Reaktion	Bei Salz gegenwart durch Erhitzen	—
Albumine	Ovalbumin, Conalbumin (aus Ei), Serumalbumin, Lactalbumin, Leukosin (aus Gierste, Roggen, Weizen), Legumelin (aus Erbsen, Linsen, Wicken), Ricin (aus Ricinusbohne). Im Tierkörper gelöst	Amphoter (neutral)	Von allen proteolytischen Fermenten angreifbar, ausgenommen Erepsin	Relativ reich an Schwefel; Glykokoll scheint zu fehlen	Typische Fällung durch Alkaloidreagenzien u. s. w. (s. S. 499)	Leicht löslich in Wasser, auch in schwacher Salzlösung. In saurer Lösung durch hohe Salzkonzentration ($2/3$ - bis Ganzsättigung) aussalzbar	Typische Hitzekoagulation bei neutraler Reaktion und Salz gegenwart	Mehrfach bekannt
Globuline tierischer Herkunft	Globulin aus Ei, Serum, Milch; Fibrinogen des Blutes (daraus beim Gerinnen Fibrin); Myosin und Myogen (2 Muskelproteine), Thyreoglobulin (Schilddrüse); Bence-Jones'sches Harnweiß; Perkaloglobulin (aus Fischrogen)	Schwach sauer	Wie Albumine	Enthalten Glykokoll	Typische Fällung durch Alkaloidreagenzien u. s. w. (s. S. 499)	Unlöslich in reinem Wasser und verdünnter Säure, löslich in verdünnter Neutralsalz- und Alkalilösung wie instärkerer Säure. Bei Halbsättigung mit Ammonsulfat fällbar	Wie Albumine. Beim Stehen leicht denaturierbar	—

Globuline pflanz- licher Herkunft	Elastin (aus Haarf, Sonnenblumen- samen etc.), Exelsin (Paranuß); Anandin (Mandeln); Korylin (Haselnuß); Juglansin (Walnuß); Phaseolin (Schminkebohne); Legu- min und Vicilin (Erbsen, ebenso aus Linse, Wicke, Sojabohne u. a.); Glycinin (Sojabohne); Konglutin (Lupinensamen; auch hier, gleich- falls bei Sojabohne verschiedene Globuline); Globulin von Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Hafer, Reis etc.	Schwach sauer	Im allgemeinen reich- lich Glutaminsäure und Arginin. In kristalli- nischem Globulin ist die Menge des Argi- nins größer als in der nichtkristallinen	—	Löslichkeit bei verschiedenen Individuen sehr verschieden in bezug auf die Natur der Salze, deren Konzen- tration, Tempe- ratur oder Ab- hängigkeit von der Reaktion	Schwer voll- ständig koagulier- bar	Viele kry- stallisieren, meist als Verbin- dung mit den Salzen der Lösungs- mittel
Glutenin- artige Proteine	Glutenin (aus Weizen und Mais), Oryzenin (aus Reis)	—	—	—	Nur löslich in verdünnten Al- kalien und Säuren, nicht in Neutralsalz- lösungen	—	—
Gliadine (auch Prolamine)	Gliadin (Weizen), Hordein (Gerste), Zein (Mais)	—	Reichlicher Gehalt an Prolin (daher der zweite Name), NH_3 und Glu- taminsäure; wenig Ar- ginin und Histidin, kein Lysin	—	Löslich in 70–80% ige Alkohol	—	—
Sklero- proteine (auch Albu- minolide)	Kollagene (Muttersubstanz des Leims), Elastin (Grundsubstanz der elastischen Gewebe); Keratine (Substanz der Haare, Federn, Nägel, Hufe, Schildkrötenpanzer u. s. v.); Seidenfibrin und Seiden- lein, Spongin (Schwämme); Gorgin (Korallen); Conchiolin (organische Substanz der Muschelschalen); Amyloid. (Gerüst- und Bedeckungsstoffe der Tiere; Grundsubstanz, in welche die Zellen eingebettet sind)	—	Im allgemeinen arm an Basen, aber reich an aliphatischen Amino- säuren. Kollagen reich an Glykokoll, es feh- len: Tyrosin, Trypto- phan und Cystin. Seidenfibrine beson- ders reich an Glykokoll und Alanin; Keratine besonders reich an Cystin, Spongin an Glykokoll und Gluta- minsäure, Elastin an Glykokoll und Leucin	—	Unlöslich ohne chemischen Ein- griff	—	Nicht krystal- lisierbar

Zusammengesetzte Eiweißstoffe (Proteide).

Gruppe	Beispiele und Herkunft	Reaktion	Verhalten zu Fermenten	Charakteristische Bausteine	Fällungen	Löslichkeit	Koagulierbarkeit	Kristallisierbarkeit
Glyko-proteide	Mucine und Mucoid (aus Speicheldrüse, Schnecke, Froschlach, Hühnerweiß, Knorpel etc.)	Sauer	Ablösung der Kohlenhydratgruppe verschieden, je nach Glykoprotein	Prosthetische Gruppe: Aminozucker, Enthalten öfters Chondroitinschwefelsäure	Bei verschiedenen Glykoproteiden verschieden	Alkalicarbonat, Ammoniak, Alkalilösung lösen leicht	Keine Hitze-koagulation. Alkohol nicht denaturierend	Nicht-kristallisierbar
Phospho-proteide (Nucleo-albumine)	Casein (Milch), Vitellin (Eidotter), Lecthinulin (Fischeier) ¹	Sauer	Phosphorsäure wird von Trypsin und Papayotin teilweise abgespalten. Pepsin verdaut, ohne die Phosphorsäure abzusondern (phosphorsäurehaltiges Spaltprodukt: „Paranuclein“ oder „Paranucleinsäure“)	Prosthetische Gruppe: Phosphorsäure	Aus dem Salz der Säure fällbar (s. Löslichkeit). In starkem Überschuß löslich. Im übrigen wie Albumine	In Alkalilauge und Ammoniak löslich, freies Protein in Wasser unlöslich	Lösung der Salze nicht koagulierbar	Unbekannt
Nucleo-proteide	Nucleohiston (Kalbsthymus), Nucleoprotein aus Spermaköpfen (Fische, Seeigel), aus den Kernen der roten Blutkörper von Vögeln und Reptilien, aus Pankreas, Schilddrüse, Leber, Magensaft, Hefe, Bakterien	Sauer	Pepsin und Trypsin liefern neben Albuminen etc. die Nucleinsäure (schwer löslich in der sauren verdauungsflüssigkeit)	Prosthetische Gruppe: Nucleinsäure (s. auch S. 513)	Wie Phosphoproteide	In Wasser, Salzlösung, Alkalien löslich	Je nach der Natur der Protein-komponenten	Unbekannt
Chromo-proteide	Hämoglobin (rote Blutkörperchen) (Eigenschaften zumeist am Oxydationsprodukt Oxyhämoglobin untersucht)		Wie Albumine	Prosthetische Gruppe: Hämatin (Fe-haltiges Pyrrolderivat); Proteinid; Globin (histonartig), reich an Histidin	Wie Albumine	Wie Albumine	Hitzekoagulation	Kristallisierbar

¹ In dieser Gruppe werden auch oft pflanzliche Phallige Eiweißstoffe (sog. Pflanzenvitelline) angeführt. Die Untersuchung hat aber fast stets gezeigt, daß sie zu den früher genannten Gruppen der Pflanzenproteine gehören und die Präparate mit Phosphatiden verunreinigt sind.

Einteilung der Proteine.

Für die Einteilung der Eiweißstoffe werden verschiedene Gesichtspunkte benutzt. Meistens wird zunächst zwischen einfachen und zusammengesetzten Eiweißkörpern (letztere auch Proteide genannt) unterschieden; dazu kommen noch ihre Umwandlungsprodukte. Die einfachen Proteine werden nach dem chemischen und physikalischen Verhalten wie nach der Herkunft weiter unterteilt. Zu ihnen gehören die besonders in der älteren Physiologie eigentlich als „Eiweiß“ bezeichneten, wesentlich aus den Gruppen der Albumine und Globuline gebildeten Proteingemische. Zu den zusammengesetzten zählen Verbindungen zwischen einfachen Eiweißkörpern mit anderen Stoffen, von KOSSEL (Arch. f. Physiol. 1891, 181; 1893, 157) als „prothetische Gruppen“ bezeichnet. Als Umwandlungsprodukte gelten gewisse Verbindungen mit Säuren und Alkalien wie die natürlichen und künstlichen Abbauprodukte. In der vorstehenden Übersicht sind zugleich die charakteristischen Eigenschaften angeführt.

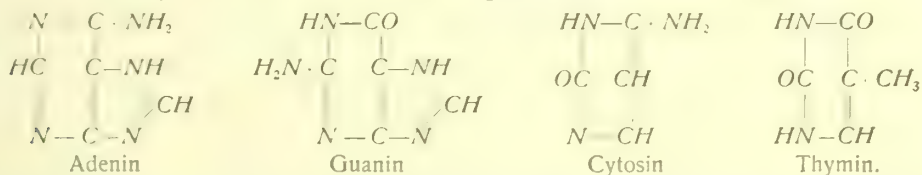
Nucleinsäure.

Die Nucleinsäure ist als eine „prothetische Gruppe“, u. zw. der Nucleoproteide angeführt worden; diese bilden, wie erwähnt, Bestandteile der Zellkerne. Die Nucleoproteide werden von Pepsin in der Weise angegriffen, daß ein Teil davon abgebaut wird und ein Rest an Nucleinsäure gebunden übrigbleibt; dieser wird auch als Nuclein bezeichnet. Die tryptischen Fermente lösen dagegen die Nucleinsäure vom Eiweiß bzw. seinen Bestandteilen los.

Nur äußerlich ähnlich durch den Gehalt an Phosphorsäure sind Abbauprodukte der Phosphoproteine dem Nuclein, u. zw. das Paranuclein, das gleichfalls durch Pepsinverdauung erhalten wird; es wird auch als Paranucleinsäure bezeichnet. Die anderen charakteristischen Eigenschaften und die Bestandteile der Nucleinsäure fehlen aber völlig.

Von den Nucleinsäuren dürften diejenigen aus der Thymusdrüse, Schilddrüse, Pankreas, Leber, Milzpulpa, bei Köpfen der Fischspermatozoen, der Hefe aus Weizenkeimlingen am besten untersucht sein. Die Darstellung aus Hefe geschieht z. B. auf folgende Weise: Gewaschene und entfettete frische Bierhefe wird mit Alkali behandelt, wodurch das darin enthaltene Nucleoprotein in Eiweißkörper und Nucleinsäure gespalten wird. Das Eiweiß wird ausgefällt, aus der filtrierten Lösung die Nucleinsäure durch Salzsäure abgeschieden und durch wiederholtes Lösen und Füllen gereinigt. Als Säure bildet Nucleinsäure Salze, besonders die Schwermetallsalze haben auch therapeutische Anwendung gefunden, wie späterhin mehrfach angeführt werden wird. Mit Proteinen gibt Nucleinsäure Niederschläge (s. S. 499), worauf wohl auch die antiseptische Wirkung beruht.

Durch Hydrolyse (mittels Säure und spezifischer Fermente, Nucleasen, jetzt auch als Nucleinacidasen bezeichnet) zerfallen die Nucleinsäuren in die beiden Purinderivate Adenin und Guanin, die beiden Pyrimidinbasen Cytosin und Thymin, Kohlenhydrate (Pentosen und Hexosen) und Phosphorsäure; auch Zwischenprodukte des Abbaues sind dargestellt worden.



Die Nucleinsäure selbst findet therapeutische Anwendung als inneres Antisepticum. Auch ihre Salze werden je nach der Natur des Kations angewendet. Endlich dient sie auch gelegentlich als Schutzkolloid. Im Organismus ist sie Quelle der Harnsäure und verwandter Purinstoffe der Excretion.

II. Technologie der Eiweißstoffe.

Von den Eiweißstoffen als solchen spielen nur wenige, u. zw. Albumine (mit Verunreinigungen) eine Rolle in manchen Gewerben; so werden sie als Klebstoffe, bei der Herstellung von Farben, in der Druckerei, in der Photographie und in anderen Fabrikationszweigen verwendet. Hierbei kommen ihre physikalischen, vor allem die kolloiden, wie die chemischen Eigenschaften in Betracht. Weitere technische Bedeutung besitzen die Proteine teils direkt, teils ihre Abbauprodukte dadurch, daß sie als Nährpräparate in der Medizin und im gewöhnlichen Leben als Reizstoffe (wie Fleischextrakt) benutzt werden. Endlich dienen sie als Träger teils chemisch gebundener, teils kolloidgelöster Stoffe, besonders mancher Arzneimittel, deren Lösungen sie als Schutzkolloide beständig machen.

Im folgenden wird der Gegenstand im Sinne dieser Anwendungsarten eingeteilt. Hierbei werden die Eiweißstoffe der Milch sowie Leim und Gelatine, die gesonderte Industrien bilden (s. Milch, Gelatine), nur so weit erwähnt werden, als es im Rahmen des hier zu Gebenden unvermeidlich erscheint. Auf andere Produkte, wie Blutmehl u. dgl., die z. B. Verwendung in der Düngerindustrie (s. Düngemittel), als Viehfutter u. s. w. finden, wird gleichfalls nicht eingegangen.

Albumine.

Von den Albuminen kommen wohl nur das Eier- und das Blotalbumin in Betracht. In derselben Weise wie sie können öfters Gelatine und Casein verwendet werden.

Eieralbumin. Das Eieralbumin wird nach vorsichtiger Öffnung des einwandfreien Eies von dem Eigelb und den sog. Häuten abgetrennt und ev. nach Klärung unter Vermeidung von Gerinnung zur Trockne eingedampft.

Das Öffnen der Eier erfolgt durch Hand; es kommt hauptsächlich darauf an, nur frische Eier zu verwenden und das Eiweiß vom Eigelb vollständig zu trennen. Hierauf muß das Eiweiß völlig klar erhalten werden. Man kann die „Häute“ durch Absitzen und Filtrieren, auch Zentrifugieren, entfernen; ein anderes Mittel besteht im Schlagen des Eiklars (nach Wasserzusatz) zu Schaum und in darauffolgendem Filtrieren. In der Praxis ist Absitzenlassen und Filtrieren z. B. durch Müllergaze üblich. Schäumen ist zu vermeiden, da die Bläschen schwer entweichen und das feste Eiweiß trüben können. Für gute Sorten ist eine Wiederholung der Klärung nötig, die z. B. beim Stehen in hohen Zylindern in der Kälte erfolgen kann. In der Regel wird noch Schönung mittels Chemikalien angewendet. Hierfür wird 30%ige Essigsäure empfohlen, u. zw. etwa 150–250 g für 100 l rohes Eiweiß. Man setzt die gleiche Menge reines Terpentinöl zu, welches die Färbung aus Eidotter u. dgl. aufnimmt. Nach vorsichtiger Mischung wird 1–2 Tage stehen gelassen, hierauf die blanke Eiweißschicht abgezogen. Auf dem Eiweiß schwimmt die Terpentinölschicht, am Boden liegt trübes Eiweiß. Die blanke Lösung liefert Prima-Albumin. Die getrübe Schicht wird mit $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser und wiederum mit Essigsäure und Terpentinöl versetzt (je 50 g auf 100 l) und nochmals zur Klärung stehen gelassen; aus dieser Menge wird Sekundaware erzeugt. Die freie Essigsäure muß vor dem Eindampfen mit Ammoniak abgestumpft werden. Statt der eben genannten Chemikalien wird auch Tannin empfohlen; der entstehende geringe Niederschlag reißt die Trübungen nieder. Endlich werden in größeren Betrieben Filtriereinrichtungen angewendet, wie sie sonst bei ähnlichen Lösungen üblich sind, z. B. in der Weinkellerwirtschaft, neuerdings in der Brauerei u. dgl.

Die völlig klare Lösung wird in dünner Schicht am besten im Vakuum (in einigen Stunden) oder im Luftstrom zwischen 30–50° (in 1–2 Tagen) z. B. in Zinkschalen eingedampft, wobei durchsichtige, gelbliche Blätter erhalten werden, die völlig wasserlöslich sein sollen. Das Abblättern von den Trockengefäßen geht ziemlich leicht vor sich; bei Anwendung von Schalen mit Glasboden sollen die Stücke von selbst sehr groß werden. Mitunter sucht man dies dadurch zu erreichen, daß die zuerst gebildeten Häute mit der anhaftenden Lösung vorsichtig auf gespannte Netze gelegt und hier wie Leimplatten getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt etwa 1 kg Albumin aus 260 Eiern.

Als Ausgangsmaterial kommen praktisch nur Hühnereier in Betracht. Das Gewicht eines Eies beträgt im Mittel 53 g, wovon etwa 60% des Gewichts auf das Weiße des Eies (Eiklar), 30% auf den Dotter und 10% (meist etwas darüber) auf die Schale fallen. Im Eiklar sind ungefähr 12% Protein-stoffe in einer wässrigen Lösung (Wassergehalt 85.5–87%), ferner sind geringe Mengen an anderen

stickstoffhaltigen Verbindungen, Fett (0,03–0,20%), Kohlenhydrate (KENU KOJO, *Z. physiol. Ch.* 75, 1 [1911]) und Salze (Aschegehalt 0,67–0,80%) vorhanden; die Reaktion ist schwach alkalisch.

Die Proteinstoffe des Eiklars sind (LANGSTEIN, Hofmeisters Beitr. 1, 83 [1901]): Ovalbumin, Conalbumin, Ovoglobulin und Ovomucoid (etwa 12% auf die Eiweißlösung bezogen). Die Isolierung geschieht auf folgende Art: Eierklar wird mit dem gleichen Volum gesättigter neutraler Ammoniumsulfatlösung versetzt, der entstehende Niederschlag von Ovoglobulin nach kurzer Zeit abfiltriert. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzlösung und Ausfällen mit Ammoniumsulfat, ist aber mit Schwierigkeiten verbunden, da ein Teil des Niederschlags in verdünnter Salzlösung ebenso wie in schwacher Alkalilauge unlöslich wird. Ovalbumin wird nach ungefähr einer halben Stunde vom Globulinniederschlag abfiltriert. Die klare, meist rötlich gefärbte Albuminlösung wird nun mit $n/5$ -Schwefelsäure bis zur dichten Trübung versetzt und zweckmäßig mit ein paar vorrätigen, in Ammoniumsulfatlösung aufgeschwemmten Albuminkristallen geimpft. Es ist dies zwar nicht unumgänglich notwendig, beschleunigt jedoch die Krystallisation. Gewöhnlich ist das Gefäß nach 5–6 Stunden mit einem dichten krystallinischen Niederschlag erfüllt, der in den nächsten 12 Stunden zunimmt. Nach dieser Zeit ist die Abscheidung von Krystallen meist beendet. Die Ausbeute an bei 100° getrocknetem Ovalbumin beträgt bei diesem Verfahren 35–40 g aus 1 l Eierklar nach einmaligem Umkrystallisieren. Als Koagulationstemperatur wird 56° angegeben, für rohes Eierklar 72–73°.

Nachdem sich aus der Mutterlauge, die das krystallisierende Albumin abgeschieden hatte, keine Krystalle nach monatelangem Stehen mehr ausscheiden, wird sie gegen fließendes Wasser bis zur fast vollständigen Entfernung der Schwefelsäurereaktion dialysiert und dann bei ca. 50–60° auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei scheidet sich ein Teil des in der Lösung vorhandenen Conalbumins in Flocken aus, die abfiltriert werden. Ein anderer Teil koaguliert erst bei einer Temperatur von ungefähr 70° (LANGSTEIN, l. c.).

Entfernt man aus einer Hühnereiweißlösung die Albumine und Globuline durch Kochen unter Essigsäurezusatz, so läßt sich aus dem Filtrat durch Sättigen mit Ammoniumsulfat oder nach mäßiger Konzentration durch Fällen mit Alkohol das Ovomucoid abscheiden.

Der Eidotter besteht aus etwa 50% Wasser, 16% Protein, 32% Lipoiden (besonders vielen Phosphatiden), Kohlenhydraten, 2% Salzen (hiervon auf die gesamte Asche bezogen 1,6% Eisenoxyd); die Reaktion ist schwach sauer (PENNINGTON, J. of Biol. Chem. 7, 109; J. KOENIG, *Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel*, 4. Aufl., Bd. II). Die Schale enthält im Mittel 93% CaCO_3 und 3,5% organischer Substanz. Unter ihr liegt die Schalenhaut, das Ovokeratin (ABDERHALDEN und EBSTEIN, *Z. physiol. Ch.* 48, 530). Da die Eier nur im Frühjahr und Sommer reichlich zur Verfügung stehen, während die Verarbeitung meist durch das ganze Jahr erfolgt, müssen die Eier konserviert¹ werden. Der Konservierung muß eine gründliche Reinigung – durch Wasser und Bürste – vorangehen.

Nach BEUTEL (*Öst. Ch. Ztg.* 17, 25 [1914]) geschieht die Konservierung im großen am besten durch Aufstapeln in Kühlräumen mit trockener, möglichst keimfreier Luft. Sind Kühlräume nicht vorhanden oder nicht zugänglich, so ist die Lagerung in Räumen mit trockener Luft und die Einbettung in hygroskopische, fäulnishemmende Materialien (Holzkohle, Torfmull etc.) das einfachste Verfahren, das Hühnerei über eine gewisse Zeitspanne hinaus brauchbar zu erhalten.

Ein vielfach angewendetes Mittel, Mikroorganismen vor dem Eindringen in das Eiinnere abzuhalten, ist die Schließung der Poren der Schale durch Einlegen des Eies in geeignete Flüssigkeiten. Da Krystalloide die Schalenhaut zu durchdringen vermögen, empfiehlt sich die Verwendung von Kolloiden, z. B. des Wasserglases. Seine Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft ist durch Übersichten (z. B. mit Vaseline) hintanzuhalten. Vor dem Einlegen ist die Schale gründlich zu reinigen und mit Vaseline einzureiben, wodurch deren unerwünschte Mineralisierung zum Teil vermieden wird. Unbedingten Schutz gewährt jedoch diese Methode auch nicht.

Biutalbumin. Blut besteht aus dem Plasma und den darin suspendierten Blutkörperchen. Das dem Körper entströmte Blut gerinnt, indem das im Plasma gelöste Fibrinogen in Fibrin umgewandelt wird. Geschieht dies bei ruhigem Stehen, so wird es als Ganzes zunächst zu Gallerte, die sich aber bald zusammenzieht und das Blutserum auspreßt; die Gallerte oder das geronnene Fibrin, das die Blutkörperchen einschließt, bildet den Blutkuchen.

Die Umwandlung in das Fibrin ist an ein Ferment, das Fibrinferment, sowie an die Gegenwart von Kalk gebunden; wird dieser der Reaktion entzogen, wie durch Zusatz von Oxalat, Natriumfluorid od. dgl. zum Blut, so unterbleibt die Gerinnung. Schlägt man das Blut während des Gerinnens mit Stäbchen, so scheidet sich das Fibrin als elastische, bandförmige, voluminöse Masse an den Stäbchen ab; die Blutkörperchen bleiben im Serum bzw. setzen sich bei einigem Stehen darin ab. Die Fibrinbildung wird auch durch starken Salzzusatz zum Blut aufgehoben; Auffangen in Gefäßen, die mit Fett oder Vaseline bestrichen sind, wirkt hemmend. Rinderblut gerinnt schneller als Pferdeblut. Das Serum ist farblos bis gelblich; zerreißt aber die Membran der roten Blutkörperchen, so färbt es sich durch den roten Blutfarbstoff, Hämoglobin, rot. Dies geschieht leicht sowohl durch mechanische als durch chemische Schädigung der sehr empfindlichen Blutkörperchenmembran.

Das defibrierte Blutserum enthält 2 Proteine, das Serumalbumin und das Serumglobulin; letzteres fällt beim Verdünnen mit Wasser aus. Für Serumalbumin, das krystallisiert erhalten werden kann, wird die Koagulationstemperatur von 67°, für das Globulin von 75° angegeben. Die Einheitsheitlichkeit des letzteren wird bestritten. Durch Trypsin und durch verdünnte Säure wird das

¹ Vgl. auch O. LANGE, *Chemisch-technische Vorschriften*, S. 909, Leipzig 1916, woselbst alle Vorschläge zusammengestellt sind.

Albumin sehr schwer angegriffen. Fibrinogen, das aus dem Serum isoliert werden kann (O. HAMMARSTEN, Pflügers Arch. 14, 211 [1876]; 19, 563 [1879]; 22, 431 [1880]; 30, 437 [1883]; Z. physiol. Ch. 22, 333 [1890]; 28, 98 [1899]), zeigt die Eigenschaften eines Globulins. Seine Menge im Blutplasma ist etwa $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{2}\%$. Als Koagulationstemperatur wird 56° angegeben. Es wird sehr leicht denaturiert. Das Fibrin, sein Umwandlungsprodukt, ist mit dem denaturierten Fibrinogen nicht etwa identisch. Es ist zunächst in Säure und Alkali unter Bildung von Acidalbumin und Alkalialbuminat löslich, kann aber durch Erhitzen ebenfalls denaturiert werden. In Salzsäure quillt es auf und wird dann sehr leicht von Pepsin verdaut. Neben dem Fibrinogen wird noch ein Fibrinoglobulin gefunden. Das Hämoglobin, der Blutfarbstoff, befindet sich in den roten Blutkörperchen; es besteht aus Hämatin, der Farbstoffkomponente, und dem Eiweißpaarling Globin. Das Hämatin wird leicht in das kristallisierende Hamin umgewandelt (TEICHMANNsche Haminprobe auf Blut: Eintrocknen des Blutes, hierauf vorsichtiges Erwärmen mit Eisessig und etwas Kochsalz, dann kristallisiert Hämin in rhombischen Tafeln und Prismen aus); im Hämin, $C_{32}H_{32}O_4N_4 \cdot FeCl$, sind 4 Pyrrolringe verknüpft, zum Teil durch Eisen (R. WILLSTÄTTER, A. 358, 205 [1908]; Z. physiol. Ch. 87, 423 [1913]). Globin ist nur locker mit der Farbstoffkomponente verknüpft; es wird leicht von Alkali und Ammoniak gefällt, was wohl mit dem hohen Histidingehalt zusammenhängt; von Pepsin und Trypsin wird es sehr leicht verdaut. Hämoglobin nimmt spielend Luftsauerstoff auf; die Verbindung heißt Oxyhämoglobin. Mit ihr, als der zugänglicheren, wird meist gearbeitet. Sie kristallisiert auch leicht. Außer dem Sauerstoff werden auch Kohlenoxyd, Stickoxyd, Blausäure und andere Gase mehr oder weniger locker (so daß sie leicht daraus dissoziieren) an Hämoglobin gebunden. Als Methämoglobin wird ein Oxydationsprodukt des Hämoglobins bezeichnet, das sehr leicht schon bei der Aufbewahrung und durch viele Reagenzien entsteht und stabiler als das Oxyhämoglobin ist. Die Umwandlungsprodukte werden durch ihr spektroskopisches Verhalten gekennzeichnet. Dem Hämoglobin bzw. seiner Farbstoffkomponente stehen noch andere natürliche Farbstoffe chemisch nahe, so die Gallenfarbstoffe, die sich von ihm ableiten, und die Blattfarbstoffe.

Für die Gewinnung von Blutserum bildet meist Rinderblut das Ausgangsmaterial. Am besten läßt man das direkt in geeigneten Gefäßen aufgefangene Blut im Schlachthof gerinnen, um jede Erschütterung zu vermeiden. Man benutzt Zinkschalen von der Form einer Kugelmütze mit etwa 8 l Inhalt. Wenn der Blutkuchen beginnt, Serum abzugeben, werden sie vorsichtig in die nahe Albuminfabrik gebracht. Weder dürfen rote Blutkörperchen aus dem Fibringerinnsel ausgepreßt, noch darf die Membran solcher zerstört werden. Damit das Auspressen des Serums beschleunigt wird, zerschneidet man den Blutkuchen mit einem langen, schmalen Messer, das man wiederholt durchzieht, in kleine Stücke. Am besten geschieht dies bereits in einem Gefäß mit Siebboden, durch den das Serum abtropfen kann. Diese Abscheidung von Serum erfolgt etwa durch 36–48 Stunden. Es wird in einem Gefäß mit solcher Bodeneinrichtung aufgefangen, daß sich leicht 2 Schichten gewinnen lassen: klares Serum, das Prima-Albumin, und durch Blutkörperchen getrübbtes und rötlich gefärbtes Serum, das Sekunda-Albumin liefert.

Bequemer und mit besserer Ausbeute als auf dem eben beschriebenen Wege trennt man das Serum durch Zentrifugieren ab. Übrigens sind auch Vorrichtungen zum Pressen angegeben, die aber wohl nur in kleinem Maßstab Verwendung finden.

Die Schönung des Serums wird entweder mittels Terpentinöls oder durch Säure erzielt. Der erste Weg führt zu dem reinen, aber glanzlosen Naturalbumin; durch das Mischen werden sowohl die Lipoidstoffe aus dem Serum entfernt, wie auch wohl Oxydationswirkungen durch das Terpentinöl ausgeübt. Für die Herstellung von Patentalbumin wird eine Mischung des Serums (1000 l) mit einer Lösung von 0,25 g konz. Schwefelsäure und 4 g Essigsäure (spez. Gew. 1,07) in 60 ccm Wasser empfohlen. Das geklärte, abgezogene Serum wird mit Ammoniak neutralisiert und dann eingedampft. Das gewonnene Patentalbumin bildet glänzende, fast farblose Blätter. Besonders viscose Lösungen gibt Hammelserum.

Nach den D. R. P. 137994 und 143042 wird Wasserstoffsuperoxyd, nach dem E. P. 10227 (1905). Hydrosulfit in organisch-saurer Lösung zur Entfärbung benutzt.

Der bei der Serumgewinnung zurückgebliebene Blutkuchen wird mit Wasser verarbeitet. Die Lösung wird nach Filtration eingedampft und gibt ein dunkles, als Klärmittel u. dgl. brauchbares Protein; die Fibrinrückstände werden zweckmäßig mit Kohlenhydraten, z. B. Kleie, zu Futtermittel verarbeitet. S. ferner die D. R. P. 129119 und 134247.

Eiweißpräparate.

Eiweißpräparate zu Nährzwecken wurden in verschiedener Absicht hergestellt. So sollte das besonders früher (LIEBIG) als Nahrungsmittel überschätzte Eiweiß konzentriert, haltbar und frei von unangenehmen Geruchs- und Geschmacksstoffen gemacht, sollten Abfallprodukte verwertet werden. Besondere Anregung gab auch die Massenherstellung des LIEBIGSchen Fleischextrakts. Hierzu kam die Anwendung in der Heilkunde, wo man in geeigneten Präparaten eine Unterstützung, in seltenen Fällen sogar einen Ersatz der normalen Ernährung erkannt hat. So ist eine große Industrie von Eiweißnährpräparaten entstanden. Die häufig außerordentlich hohen Handelspreise sind weder durch die Herstellungskosten begründet, noch dem therapeutischen Wert angemessen.

In diesem Gebiet können nur gangbare Methoden und wichtige Gesichtspunkte angedeutet werden, da die Fabrikation hier besonders stark verschleiert wird. Von den nachstehenden Patenten dienen viele nicht oder nicht mehr als Arbeitsunterlage, auch werden verschiedene der genannten Präparate nicht mehr hergestellt. Aber die Wiedergabe trägt zur Orientierung über den Gegenstand bei. Andererseits dürfte manche Wiederholung vermieden werden.

Fleischeiweißpräparate. Das bekannteste Präparat ist der LIEBIGSche Fleischextrakt (zuerst von PROUST 1821 dargestellt). Zur Herstellung wird das zerkleinerte Fleisch mit Wasser versetzt und nicht über 94° erhitzt (*Z. physiol. Ch.* 78, 37 [1912]), um zu verhindern, daß Leimsubstanz mit in Lösung geht. Hierauf wird durch Separatoren und Klärgefäße von Fett und denaturiertem Eiweiß befreit, filtriert und im Vakuum eingedampft (Wassergehalt etwa 18%). Charakteristisch ist der Gehalt an Kreatin und Kreatinin, der die Abstammung aus Fleisch bzw. tierischen Organen beweist, und anderer „Extraktivstoffe“ (darunter Purinbasen). Der Nährwert ist schon der geringen Menge halber, die zum Genuß gelangt, gering; die Hauptbedeutung des Extrakts liegt in seiner anregenden Wirkung auf den Appetit. Es sind auch andere Fleischextrakte, Fleischpeptone, auch Fleischsolutionen (engl. Meat juice) dargestellt worden, worunter man nach J. KOENIG (*Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel*, 4. Aufl., Bd. III, 2. T., S. 122) den eingedickten, albumin-, leim- und fettfreien Wasserauszug des Fleisches versteht. Fleischsäfte enthalten dagegen noch die gerinnbaren Proteine.

Ein Beispiel ist Carnine Lefranco, ein Fleischsaft, der Zucker, Glycerin und Aromatica enthält. In der Regel sind die Präparate arm an nativem Eiweiß und mehr dem Fleischextrakt ähnlich (Fluit meat). Hierher gehört auch Bovril, eine trübe, dicke Flüssigkeit, der Fleischmehl, Gewürze und Kochsalz zugesetzt sind. Die gestellte Aufgabe ist nur schwierig der Lösung zugänglich.

In den Handel gelangen auch „Peptone“, wie WITTES Peptonum siccum, die als Nährboden in der Bakteriologie verwendet werden. Das genannte Präparat besteht hauptsächlich aus Albumosen und soll aus Fibrin durch Pepsinverdauung erhalten werden (*Z. physiol. Ch.* 35, 179 [1902]).

Aus Fischfleisch wird Riba hergestellt. Die ausgenommenen und geschuppten Fische werden mit Wasser gereinigt, zerkleinert und darauf unter Druck mit überhitztem Wasserdampf aufgeschlossen, so daß das Eiweiß in lösliche Form (sog. Albumosen) übergeht. Hierauf beseitigt man Fischgeruch und -geschmack, trennt vom unlöslichen Rückstand und verdampft die Brühe im Vakuum. Es resultiert ein lockeres, helles Pulver von etwas lehmigem, leicht bitterem Geschmack.

Die Analyse¹ ergibt:

Albumin (sehr wenig) mit Hemialbumose	22,5 %
Primäre Albumosen	62,5 %
Deuteroalbumosen	15,0 %

Die D. R. P. 195646 und 196766 beschreiben Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus Fischfleischproteosen.

¹ Die in diesem Abschnitt angeführten analytischen Daten sind der Literatur entnommen und dienen nur zur Orientierung; Analysen verschiedener Autoren wie Lieferungen unterscheiden sich oft erheblich.

Weiter aufgeschlossen ist die Somatose, nach ROSENTHALER durch Behandlung von Fleischeiweiß mittels 2–4 % iger Lösung von Oxal- oder Weinsäure bei 90–105° und Entfernung der Säuren als Kalksalze gewonnen (*D. R. P.* 108880). Auch bei Präparaten dieser Art ist die Gegenwart von Leimabbauprodukten möglichst auszuschließen, da sie auf Geschmack bzw. Geruch und Konsistenz unangenehm einwirken. Ebenso werden Fette und Fettsäuren entfernt. Die Extraktivstoffe des Fleisches (Aufbauprodukte der Aminosäuren und Purinstoffe) haben zwar eine appetitreizende Wirkung, können aber, wie zu tief stehende Spaltprodukte des Proteins überhaupt, ungünstig und reizend auf den Verdauungsapparat einwirken. Dies gilt auch weitgehend von den sog. Peptonen. Dazu kommt noch, daß diese Peptide mit geringem Molekulargewicht bitteren Geschmack besitzen, wie schon erwähnt. Aus diesem Grund werden die Präparate meist zu anderen Nahrungsmitteln hinzugefügt, oder es werden ihnen Aromatica beigegeben, wie bereits bei den Fleischsäften erwähnt. Somatose wird als gelbes, ziemlich geschmack- und geruchloses, leicht wasserlösliches Pulver, sowie in flüssiger Form, u. zw. schwach „süß“ mit mildem Aroma oder „herb“, d. i. mit Geschmack nach Suppengewürz, in den Handel gebracht. Das Präparat besteht zu etwa 78 % aus Albumosen (zu gleichen Teilen Deutero- oder Heteroalbumosen) und 3 % Pepton.

Präparate ähnlicher Art sind noch z. B. Fortose, ein weißes, und Kalodal, ein gelblich-braunes, leicht wasserlösliches Pulver, letzteres für subkutane Eiweißernährung empfohlen. Durch Verdauung von fettfreiem Fleisch mittels Pankreas- und Darmpreßsaft während einiger Wochen wird Erepton erhalten; ein bräunliches, hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser, gibt es keine Biuretreaktion. Es dient zur rektalen Ernährung, doch wirkt das Klysma häufig reizend, so daß es nicht behalten wird.

Im Gegensatz zu den genannten sind andere Präparate unlöslich.

Soson soll aus Fleischmehl durch Behandlung mit Alkohol unter Druck erhalten werden, wobei außer der Entfettung die Entfernung von Geruch und Geschmack durch Zusatz von SO_2 oder NH_3 bewirkt werden. Am bekanntesten ist von Erzeugnissen dieser Art wohl Tropon. Das Produkt besteht aber nur zu $\frac{1}{3}$ aus animalischem und zu $\frac{2}{3}$ aus Pflanzeneiweiß, vermutlich entbittertem und gereinigtem Lupinenprotein. Nach *D. R. P.* 93042 und 103538 befreit man animalisches Eiweiß (Fleischmehl, Abfallprodukte) von unangenehmen und gesundheitsschädlichen Stoffen durch Behandlung mit Oxydationsmitteln (Wasserstoffsuperoxyd, Chloraten etc.) oder reduzierend wirkenden Verbindungen (phosphoriger Säure). Die Entfernung der leimgebenden Stoffe soll durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure, des Fettes und der Fettsäuren mit geeigneten Lösungsmitteln geschehen. Die Arbeitsmethoden sind am FINKLER zurückzuführen. Die Herstellung von Tropon bietet noch besonderes Interesse, weil es den ersten Versuch zur Gewinnung billiger konz. Eiweißnahrung herstellt. Der Versuch, die Abfälle verwertbar zu machen, ist zwar gelungen, das Präparat bietet aber nicht genug Reiz, was an der Unlöslichkeit und ähnlichen Geschmacksfragen liegen mag.

Von Patenten, deren Inhalt hier ein Interesse besitzt, seien noch die folgenden angeführt. *D. R. P.* 107873 und 109612 erzielen die Überführung von frischer und getrockneter Fleischfaser oder anderen Proteinen in Albumosen durch Calciumbisulfit oder andere saure schweflige Säure Salze oder durch die Säure selber. Nach *D. R. P.* 121317 entzieht man gedämpftem Fischfleisch nach dem Trocknen und Mahlen Fett-, Leim- und Mineralstoffe durch Auskochen mit Citronen- oder Salzsäure enthaltendem Alkohol. Eiweiß aus eiweißhaltigem Material stellt man dar, indem man Leim, die leimgebende Substanz, Fett und sonstige Verunreinigungen durch Erhitzen mit verdünnten anorganischen oder organischen Säuren in Lösung bringt (*D. R. P.* 144283), u. zw. wird ev. das Material durch Behandlung mit Alkali vorbehandelt. Das *D. R. P.* 123927 schützt ein Verfahren zur Darstellung von Albumose, dadurch gekennzeichnet, daß man eiweißhaltiges Material von Leim und Leim gebenden Stoffen möglichst befreit und dann erst der Albumosierung unterwirft.

Abgesehen von den Arten der Aufschließung kommen also bei den hier besprochenen Ausgangsmaterialien wesentlich Entfettung, Entleimung und Desodorierung in Betracht.

Den Fleischeiweißpräparaten stehen die Bluteiweißpräparate nahe. Sie sind bei den Eisenpräparaten (*S.* 521) besprochen, da sie wesentlich wegen des Eisengehalts angewendet werden.

Eiereiweißpräparate. Das bekannteste der hierhergehörigen Präparate ist wohl der Nährstoff Heyden, ein leichtes, gelbliches, nicht völlig geruch- und geschmackloses Produkt. Das Eiweiß ist darin relativ noch nicht weit abgebaut.

Dem entsprechen auch die Löslichkeitsverhältnisse; mit wenig kaltem Wasser läßt es sich nur zu einem Brei verrühren, erst weiterer Wasserzusatz und einige Minuten langes Kochen führen zur Auflösung.

Das *D. R. P.* 147184 betrifft die Behandlung von Eidotter mit Aceton zur Gewinnung aus lecithinreichen Eiweißpräparaten.

Protogen wurde als Methylenalbumin bezeichnet; durch Einwirkung von Formaldehyd auf Hühnereiweiß erhalten, stellte es ein in heißem Wasser lösliches, in der Hitze nicht koagulierendes Präparat dar.

Im allgemeinen bildet Eiereiweiß kein sehr beliebtes Ausgangsmaterial für Nährpräparate, zum Teil wohl wegen seiner Kostspieligkeit, zum Teil wegen seiner nicht ganz angenehmen chemischen Eigenschaften, die sich schon beim Genuß von Eiern zeigen (leichte Abspaltbarkeit von S bei im allgemeinen schwerer Aufschließbarkeit).

Milcheiweißpräparate. Zum allergrößten Teil dient das Milchcasein als Ausgangsmaterial; selten wird das Milchalbumin mit oder gar allein verwendet. Die besondere Mannigfaltigkeit des Caseins in seinem Gehalt an Aminosäuren und zugleich die Anwesenheit von Phosphorsäure bedingen seine gute Ausnutzung für den Aufbau im Organismus; das Fehlen von Extraktivstoffen und Abbauprodukten bewirkt Reizlosigkeit gegenüber den Verdauungsorganen. Hierzu kommen noch leichte Zugänglichkeit und die angenehmen Eigenschaften des Ausgangsmaterials (Haltbarkeit, Leichtigkeit der Reinigung); so ist die Anzahl der hier zu nennenden Produkte sehr erheblich. Die nicht abgebauten Präparate zeigen eine beim Einbringen in Flüssigkeit oft störende Klümpchenbildung.

Bei der Herstellung des Plasmons wird das Casein aus der pasteurisierten Magermilch durch Zusatz des erforderlichen Quantums Essigsäure (pro 1000 l 2½ l 50%iger Essigsäure) ausgefällt. Der erhaltene Eiweißstoff wird auf 50% Wassergehalt abgepreßt und hierauf in einer Knetmaschine etwa 1½ Stunden mit einer zur Löschmachung des Caseins eben ausreichenden Menge von Natriumbicarbonat bei einer Temperatur bis 70° ev. unter CO₂-Zuleitung verarbeitet. Die fast trockene, feinpulverige Masse wird auf flache Hürden ausgebreitet und bei 30–40° völlig getrocknet, worauf Mahlung auf Walzenstühlen und dann mittels Mahlgänge erfolgt. Die Verwendung des Bicarbonats bietet den Vorteil, daß durch die während des Knetprozesses entwickelte freie Kohlensäure, welche in der zähen, glasig gequollenen Masse festgehalten wird, die Reaktion zwischen Alkali und Casein verlangsamt und dadurch die Zersetzung des letzteren durch einen an einzelnen Stellen zeitweilig vorhandenen Überschuß von Alkali verhindert wird. Es wird somit ein gleichmäßiges Produkt gewonnen (aus 1 l Magermilch ca. 35 g Plasmone), das nach einigen Reinigungsprozessen etwa 73% Eiweiß, 2½% Milchzucker, 2% Fett und 7–8% Asche enthält. Plasmone ist also wesentlich Caseinnatrium mit geringen Mengen von anderen Milchbestandteilen; es ist in heißem Wasser leicht löslich, besitzt keinen Geruch, kaum Geschmack, reizt den Darm nicht. Ein anderes Präparat, das ebenfalls Caseinnatrium darstellt, ist Nutrose, ein weißes, geschmack- und geruchloses, griesartiges Pulver, bereits in kaltem Wasser (mit alkalischer Reaktion) löslich. Der Vorzug gegenüber Milch besteht vor allem in der Möglichkeit, geringe Volumina einzunehmen. Eucasin ist ein saures Ammoniumsalz des Caseins. In kaltem Wasser quillt es und bildet eine gallertige Masse; in kochendes Wasser gegossen, löst es sich etwas milchig. Die beiden zuletzt genannten Produkte enthalten etwa 90% Protein. Bei der Herstellung des Sanatogens dient als löslich machende Komponente glycerinphosphorsaures Natrium, ein Spaltprodukt des Lecithins (*D. R. P.* 98177). Es wird nach Maßgabe seiner Löslichkeit mit Casein vereinigt, ev. bei Gegenwart von Alkohol, Äther etc. (*D. R. P.* 99092). Im *D. R. P.* 99093 wird die Anwendung von vegetabilischem „Casein“ (wesentlich Pflanzenglobulinen), im *D. R. P.* 99094 von Albuminen, im *D. R. P.* 152380 von fettsäuresubstituierten Glycerinphosphorsäuren, im *D. R. P.* 152450 von mannit-, dulcit-, sorbitphosphorsauren Salzen geschützt. Das in den Handel gelangende Produkt enthält 95% Casein und 5% glycerinphosphorsaures Natrium, ist ein trockenes, weißes, geruchloses Pulver, quillt in kaltem und löst sich milchig in heißem Wasser (s. auch *D. R. P.* 223876). Protolin soll ein Paranuclein (s. S. 513) sein; es ist demgemäß unlöslich in schwachen Säuren, kaum löslich in Wasser, dagegen löslich in Alkali.

Weitere Bemühungen zur Verwertung der Milcheiweißstoffe gehen aus den folgenden Patenten hervor. So betrifft *D. R. P.* 229183 ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Eiweißpräparate aus Casein mittels der Dinatriumsalze der Guajacol-4- und 5-sulfosäure. (Hierbei ist das Casein zugleich „Träger“ dieser pharmazeutisch wirksamen Substanz.) Vgl. auch die im *D. R. P.* 231589 vorgeschlagene Abänderung des Verfahrens. Nach *D. R. P.* 115958 erzielt man Lösung des noch feuchten Milchcaseins durch Verreiben mit Trinatriumcitrat ev. unter Beigabe von Natriumbicarbonat oder Trinatriumphosphat. Abbau durch lösliche Fermente (Trypsin, Papayotin etc.) bezweckt das *D. R. P.* 92240, durch Kefirpilze das *D. R. P.* 116387. Im *D. R. P.* 103156 wird ein Verfahren zur Gewinnung eines aus Albumin und Casein bestehenden Produkts für Backzwecke beschrieben. Man erhitzt Milch behufs Gerinnung ihres Albumins, setzt ev. Mehl od. dgl. hinzu, fällt

Eiweißkörper.

dann (*D. R. P.* 98322) das Casein aus und bringt die Masse durch mechanische Bearbeitung in einen rahmartigen Zustand. Das *D. R. P.* 166849 kennzeichnet ein Verfahren dadurch, daß man der Magermilch entweder kurz vor oder nach Labzusatz, u. zw. nach erfolgter Gewinnung des Caseins, flüssiges Eiweiß zusetzt.

Eine reine wasserlösliche, neutrale, salzartige Verbindung von Natriumhydroxyd und Lactalbumin (*D. R. P.* 210130) erhält man, wenn man letzteres, frisch gefällt und noch feucht, in einer bestimmten Menge Natronlauge löst – 1 kg trockenes Lactalbumin entspricht ungefähr 26 g Natriumhydroxyd – und die Flüssigkeit bei mäßiger Wärme trocknet. Man kann auch alkoholische Natronlauge anwenden (*D. R. P.* 215690), ferner auch entsprechende Calcium und Magnesiumsalze in analoger Weise gewinnen (*D. R. P.* 216581; Albulactin).

Biocitin besteht aus Trockenmilch mit Lecithin- und Vitellinzusatz (*D. R. P.* 223593), Bioson aus Lecithin mit Eiweiß und Cacao (*D. R. P.* 171371).

Eiweißpräparate aus Leims Substanzen. Bereits oben ist die relative Minderwertigkeit dieser Präparate schon angegeben worden, die ihrer Anwendung bisher im Wege stand. Hierhergehörige Bemühungen zeigen die beiden folgenden Patente.

Das *D. R. P.* 106236 bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von Nährstoffen aus den Knochen und Sehnen von Tieren. Die zu einem feinen Teig gemahlenden und mit Wasser angerührten Knochen und Sehnen werden zunächst behufs der Gewinnung der gerinnbaren Nähr- (eiweißartigen) Stoffe einer 50° nicht überschreitenden Temperatur unterworfen. Der hierbei nach Extraktion der gerinnbaren Stoffe verbliebene Rückstand wird behufs Gewinnung weiterer Nährstoffe (lösliche phosphorsaure und andere Salze) wiederholt bei einer höheren Temperatur als 100° extrahiert. Das *D. R. P.* 121997 schützt ein Verfahren zur Überführung von Leim in ein leicht lösliches, wenig klebendes und nicht gelatinierendes Nährpräparat. Der Leim wird in wässriger Lösung unter Zusatz geringer Mengen Säuren oder Alkalien bei Temperaturen unter 100° mehrere Stunden erwärmt, die Lösungen sodann neutralisiert und nach Befreiung von den entstandenen Salzen zur Trockne eingedampft.

Pflanzeneiweißpräparate. Das Material ist aus Samen und Nebenprodukten leicht zugänglich; die Gewinnung, ähnlich wie die vom Kleber, ist mechanischer Art (in der Hauptsache Entfernung der Fruchtschale und Abtrennung von Stärke). Einige der Produkte haben Bedeutung für Diabetiker.

Bereits bei Tropen wurde auf die Zumischung von Lupinenprotein hingewiesen. Auch hier können bei der Reinigung Oxydationsmittel angewendet werden. Man versetzt z. B. (*D. R. P.* 244100) das gegebenenfalls neutral gemachte eiweißhaltige Material ohne Vorbehandlung in der Kälte mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd und erhält während des ganzen Verlaufs der Reaktion den neutralen Zustand der Masse durch gelegentliche Zugabe eines Neutralisationsmittels aufrecht. Die am meisten angewendeten Präparate werden aus Weizenkleber hergestellt, der in dünner Schicht rasch getrocknet ist; Säuerung ist zu vermeiden. Hierher gehören z. B. Aleuronat, Glidin und Roborat. Aleuronat bildet ein graugelbes, in Wasser unlösliches, ziemlich geschmackloses Pulver mit 84% Eiweißgehalt und wird dem Gebäck für Diabetiker zu etwa 15% zugesetzt. Glidin ist gelblich weiß, quillt in Wasser leicht auf, enthält 81% verdauliches Protein (*D. R. P.* 200774). Roborat bildet ein weißes, geschmackloses, unlösliches Pulver mit 97% Eiweiß. Bei dauerndem Gebrauch der genannten Präparate tritt häufig Abneigung ein; den Darm reizen sie nicht. Tutulin (Tritin) ist kleberfrei, reich an Lecithin, mit 87% Eiweiß. Sarton, aus Sojabohne dargestellt, wird in Suppenform angewendet. Kleber verarbeitet man (*D. R. P.* 119144), indem man ihn in dünnen Schichten in Autoklaven unter Dampfdruck erhitzt, hierauf den Dampf abläßt und die ev. durch Waschen mit Wasser von noch beigemengter Stärke befreite Masse in bekannter Weise trocknet und mahlt; das Verfahren ist auch auf ein Gemisch von Kleber mit anderen Eiweißstoffen anwendbar. Um möglichst sämtliche Nährstoffe der Getreide-, Hülsen- und anderer Samenfrüchte der Verdauung zugänglich zu machen, kann nach dem *D. R. P.* 205374 ein Verfahren dienen, nach welchem die Nährstoffe von den sie einschließenden Zellmembranen befreit werden; man setzt das Material einer energischen, mechanischen, ev. gleichzeitig zerkleinernden Bearbeitung unter Wasser aus, dem Austreten der Eiweißstoffe betördernde Hilfsmittel zugesetzt sind; oder man zerkleinert nach Einwirkung von Temperaturunterschieden, z. B. Zerkleinern, oder endlich man zerreibt in trockenem Zustand unter Zuhilfenahme harter, die Zerkleinerung begünstigender Körper (Finalmehl).

Von anderen Patenten betrifft das *D. R. P.* 121439 die Gewinnung von Eiweißstoffen aus den Rückständen der Ölfabrikation, ebenso das *D. R. P.* 148410, *D. R. P.* 99181 des Proteins bei der Spiritus-, Preßhefe-, Zucker- und Stärkefabrikation, *D. R. P.* 144219 aus Mais. Ähnlich sollen auch andere Abfälle ausgenutzt werden. So ist Lactagol Baumwollsamensextrakt; Energin das aus Reis abgeschiedene Eiweiß.

Hefeeiweißpräparate. Hefe (s. auch d.) ist ein in so erheblicher Menge dauernd produziertes und an Eiweiß so reiches Abfallprodukt, daß ihre Verwendung für Nährpräparate sehr nahe liegt. Entsprechende Bestrebungen liegen lange zurück; auf ihre neuere Entwicklung, bei der man zu einem guten Kraftfuttermittel gelangte, soll hier nicht eingegangen, sondern bloß angedeutet werden, was zu dem hier behandelten Stoff gehört. Die zu überwindenden Schwierigkeiten sind der Bittergeschmack und die allzugroße Menge an Nucleinsäure bzw. ihren Spaltprodukten.

Als Beispiele für die Intentionen und Arbeitswege mögen folgende Angaben dienen. Nähr-extrakte aus Hefe erhält man, wenn man (*D. R. P.* 89819) sie wäscht und nach Entfernung des Wassers einer 58° nicht überschreitenden Temperatur unterwirft; diese soll zur Tötung der Hefezellen genügen, aber nicht hoch genug sein, um die in ihnen enthaltenen Eiweißstoffe zu koagulieren. Dann wird das Produkt durch Ablassen oder Filtrieren entwässert und die Flüssigkeit konzentriert. Denselben Zweck erreicht man (*D. R. P.* 130362), wenn man die Hefe allmählich in Wasser von geeigneter Temperatur einträgt etc. (s. auch *D. R. P.* 113181, 137643, 137995, 165446). Das *D. R. P.* 120346 betrifft ein Verfahren, die Hefe der Einwirkung von 5–100% Kochsalz unter Vermeidung der Selbstgärung auszusetzen, das so gewonnene Produkt zu erhitzen und von den dabei ungelöst bleibenden Stoffen zu trennen. Nach dem *D. R. P.* 122168 wird diese Hefe wieder mittels Chemikalien verflüssigt und zu dem in Gärung befindlichen Gemenge von Zeit zu Zeit neue Hefe zugesetzt. Das *D. R. P.* 124985 schützt ein Verfahren zur Gewinnung von Albumosen, Peptonen und anderen stickstoffhaltigen Körpern aus Hefe. Sie wird bei 45–50° mit einer 0,2–0,5%igen wässrigen Weinsäurelösung behandelt. Nach dem *D. R. P.* 121579 dient verdünnte Essigsäure zum Auswaschen der Hefe. Zum Entbittern von Hefeextrakt werden nach *D. R. P.* 157626 Oxydationsmittel bzw. Wasserstoffsuperoxyd angewendet, während nach *D. R. P.* 248561 eine sukzessive Behandlung der Bierhefe mit Säuren, Alkalien und wieder Säuren zur Entfernung der Bitterstoffe genügt. Hefe mit Röstaroma kann nach dem *D. R. P.* 244285 dargestellt werden. Das *D. R. P.* 248886 schützt die Gewinnung jodeisenhaltiger Hefe. Weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich ohne weiteres.

Auch aus Gemischen von Proteinen bzw. deren Spaltprodukten werden Präparate hergestellt. Ein Beispiel ist Visvit. Es enthält ein Gemisch von Eiweiß aus Cerealien und Blut, ferner Eigelb.

Proteine als Träger anderer Stoffe.

Sowohl infolge ihrer großen chemischen Reaktionsfähigkeit wie wegen ihrer besonderen Fähigkeit, als Schutzkolloide zu wirken, dienen die Proteine als Träger anderer Stoffe. Im folgenden wird nur auf die pharmazeutische Anwendung (s. hierzu G. COHN, *Ph. Zentralh.* 54, 897, 935, 957, 983, 1011, 1042, 1071 [1913]) eingegangen werden, obwohl die gleiche Art der Wirkung in anderen Gebieten (Farben, Metallacke etc.) nicht ganz gering sein dürfte. Wie sich aus den chemischen Eigenschaften der Proteine ergibt, reagieren sie mit Säuren, Basen und Salzen (und manchen anderen Körpertypen) derart, daß sich die chemischen Eigenschaften der gebundenen Stoffe wenig ändern; dagegen bessern sich häufig die Löslichkeits- und Dissoziationsverhältnisse für den praktischen Zweck. Dies ist öfters ein Grund für die Vereinigung therapeutischer Mittel mit Proteinen, die an sich gegen den Organismus indifferent sind. Dazu kommt weiter, daß die Proteine mit vielen Metallen komplexe Verbindungen bilden. Dadurch wird die Konzentration des Metallions stets außerordentlich stark herabgesetzt und zugleich seine Giftigkeit (Ätzwirkung u. dgl.). Ungefähr dasselbe Ergebnis hat die Anwendung kolloider Lösungen, zu deren Herstellung die Proteine und ihre Abbauprodukte als Schutzkolloide dienen, an Stelle von stark dissoziierter Verbindung, also z. B. von kolloidem Metall statt der Metallsalze. Auch hier werden die schädlichen Wirkungen erheblich herabgesetzt, auch die Resorption oft verhindert. Günstig ist auch für manche Zwecke, daß unlösliche Verbindungen durch lösliche ersetzt werden, u. zw. kann meist die Löslichkeit sehr weit gesteigert werden.

Eisenpräparate. Die Medizin verwendet sowohl Eisen in ionisierter wie in nichtionisierter Form; in der ersten soll es resorbiert werden und zur Synthese des Hämoglobins dienen, in der zweiten mehr anregend auf die Bildung von neuem Hämoglobin wirken. Um es in der zweiten Art zu verabreichen, bedient man sich sehr häufig der Eiweißverbindungen als Eisenträger, u. zw. besonders gern des leicht zugänglichen Hämoglobins, das, wie S. 516 angegeben, Eisen in organischer Bindung enthält. Die Zahl der hierher gehörigen Präparate ist außerordentlich groß.

Bei einigen Präparaten wird der unveränderte Blutfarbstoff direkt oder als Ausgangsmaterial verwendet. Zur Herstellung von HOMMELS Hämatogen wird frisches, defibriniertes Rinderblut mit Glycerin 20–24 Stunden im Vakuum bis auf 60° oder ganz nahe an 60° erhitzt und dann sorgfältig abgeteilt, doch kann man das Erwärmen auch völlig vermeiden (*D. R. P.* 178902, 196281). Das fertige Präparat enthält rund 28% Glycerin und 20% Hämoglobin nebst geringen Geschmackszusätzen. Das *D. R. P.* 167081 schützt ein Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, gutschmeckenden Hämoglobinpräparats von der Farbe des arteriellen Blutes; man behandelt defibriniertes Blut mit Äther,

entfernt die oberen der entstehenden Schichten und verjagt dann den gelösten Äther durch einen sterilisierten Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur. Hämol (*D. R. P.* 70841) wird aus Hämoglobin durch Reduktion mit Zinkstaub oder Eisen gewonnen. Das Produkt wird mit Ammoniumcarbonat gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt. Man wäscht mit Chlorammonium und trocknet. Eisenhämol wird durch Behandlung einer Blutlösung mit einer Eisenoxydulsalzlösung unter Zusatz von Alkalicarbonat erhalten (*D. R. P.* 83532; s. auch *D. R. P.* 70841, 120773). Nicht-hygroscopische, in Wasser unlösliche Blotalbuminpräparate mit hohem Gehalt an leicht resorbierbarem Eisen gewinnt man aus defibriertem tierischen Blut durch Einwirkung anorganischer Calciumverbindungen wie Calciumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd und Dicalciumphosphat (*D. R. P.* 124680), oder auch organischer Calciumsalze bei Anwesenheit von Calciumhydroxyd (*D. R. P.* 164323). Auch Fersan (*D. R. P.* 112933) wird aus Blutfarbstofflösung bereitet. Man versetzt diese mit dem gleichen Volum 10%iger Mineralsäure oder mit einer entsprechenden Menge konz. organischer Säurelösung, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn bei 60–70° im Vakuum über Natronkalk. Weitere Präparate aus Bluteiweiß sind Hämatinalbumin (*D. R. P.* 84551), Hämogallol (durch Pyrogallolbehandlung gewonnen), Haimose (durch Pepsinverdauung erhalten), Prothämin u. a. Bei anderen Präparaten wird Eisen erst an Eiweiß gebunden (wie bereits bei Eisenhämol). Ein solches Produkt ist z. B. Carniferrin (*D. R. P.* 77136, s. auch *D. R. P.* 83041), zu dessen Herstellung englischer Fleischextrakt dient. Man kocht die Barytlösung desselben mit Eisenchlorid. Der Niederschlag enthält bis 35% Eisen und 1% Phosphor. Er bildet ein braunes, geruchloses Pulver. Zur Gewinnung von Ferratin werden nach den *D. R. P.* 72168 und 74533 100 T. Eiereiweiß in 200 T. kaltem Wasser gelöst und mit 25 T. weinsaurem Eisen versetzt, das man unter Neutralisation mit 10%iger Natronlauge in 250 T. Wasser gelöst hat, dann mit 100 T. 10%iger neutraler Natriumtartratlösung und 38 T. 10%iger Natronlauge behandelt. Man erwärmt $2\frac{1}{2}$ –4 Stunden auf 90°, säuert mit 25%iger Weinsäurelösung an, gibt 25%iges Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu, erhitzt 48 Stunden auf 90° und fällt schließlich das Eisenalbuminat mit 25%iger Weinsäurelösung aus. Zur Reinigung wird es nochmals mit verdünntem Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumtartrat gelöst, 48 Stunden auf 90° erhitzt und wieder mit Weinsäure ausgefällt. Die Trennung von unverändertem Albumin und anderen Zwischenkörpern geschieht dadurch, daß man vor der erstmaligen Ausfällung des Eisenalbuminats die heiße Lösung ganz schwach ansäuert. Blutan wird erhalten, indem die alkoholfreie Lösung von Eisenpeptonat oder Eisenmanganpeptonat mit Kohlensäure imprägniert wird; in der Kälte und durch Lagern entsteht eine lose Verbindung mit Kohlensäure. Bei der Fabrikation wird ein Teil des Peptonats durch Acidalbumin ersetzt. S. ferner für die Herstellung von Eisenalbuminat *D. R. P.* 119249. Nach *D. R. P.* 100874 bildet sich Eisencasein, wenn Casein in verdünntem Alkohol suspendiert und mit konz. wässriger oder alkoholischer Eisenchloridlösung erhitzt wird. Ein Verfahren zur Darstellung eines Ferrosalzes der Glutaminsäure schützen die *D. R. P.* 266522 und 264390.

Von den genannten Präparaten wird eine Reihe mit anderen Stoffen in Bindung gebracht, so Arsenferratin, Jodferratin, Chinablutan; Hämol wird mit Arsen, Brom, Jod, Jodquecksilber, Kupfer und Zink vereinigt; auch Mangan wird Eisenpräparaten einverleibt, wie beim *Liquor ferri-mangani saccharati*. Auf die Darstellung solcher Präparate bezieht sich das Folgende.

Zur Herstellung eines lecithinreichen, eisenhaltigen Eiweißpräparats extrahiert man den Dotter von Vögeln mit kaltem Aceton (*D. R. P.* 147184). Eiweißhaltige, leicht resorbierbare Eisensalze der in Pflanzen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung (Inositolphosphorsäure) gewinnt man (*D. R. P.* 254489), wenn man auf diese oder ihre Alkali- oder Erdalkalisalze in Gegenwart von Eiweißstoffen Eisensalze derart einwirken läßt, daß gleichzeitig das Eiweiß mitgefällt wird. Arsen-, eisen- und phosphorhaltige Verbindungen des Caseins werden im *D. R. P.* 192473 beschrieben. S. ferner *D. R. P.* 173013, 218910, 98387 und 101463, 166361 (Rhodaneisenpeptonat). Insbesondere wird gerne mit Phosphorsäure und den sie enthaltenden Nucleinsäuren und Paranuclein gekoppelt. So beziehen sich auf Phosphorsäuren noch die *D. R. P.* 194940 (Triferrin), ferner 237713 und 241560; *D. R. P.* 194940 betrifft Pyrophosphorsäure, 195120 (s. auch 173013) außerdem Glycerinphosphorsäure. Ein Verfahren zur Darstellung von Nucleineisenverbindungen (*D. R. P.* 243583) besteht darin, daß man entweder Nucleinsäuren tierischer oder pflanzlicher Herkunft auf Eiseneiweißverbindungen oder tierisches oder pflanzliches Eiweiß, deren Derivate oder Abbauprodukte auf nucleinsaures Eisen oder lösliche Eisensalze auf ein Gemisch von Eiweißstoffen und Nucleinsäuren bzw. die aus diesen erhältlichen Verbindungen einwirken läßt. Ferrinol ist das Eisensalz der Nucleinsäure (s. *D. R. P.* 110050). Ein Verfahren zur Darstellung von jodparanucleinsaurem Eisen (*D. R. P.* 258297) besteht darin, daß man bei neutraler Reaktion entweder wässrige Lösungen von Paranucleinsäure mit Lösungen von Eisensalzen und Lösungen von Jod oder wässrige Lösungen von Jodparanucleinsäure mit Lösungen von Eisensalzen oder paranucleinsaures Eisen mit Jodlösungen behandelt. Ebenfalls auf Paranuclein bezieht sich das *D. R. P.* 114273. Nach dem *D. R. P.* 192473 kann arsen-nucleinsaures Eisen erhalten werden, s. Arsenogen (Bd. I, 587). Mit Triferrin zusammen heißt es Arsentriferrin. Auch Hefe nimmt Eisen auf (*D. R. P.* 120580); in dem Produkt ist Nucleinsäure enthalten. Ein ähnliches Präparat liefert auch das *D. R. P.* 194950.

Andere chemische Verbindungen mit Eiweiß. Weiterhin seien Verbindungen anderer Elemente und Verbindungen mit Proteinen und ihren Abbauprodukten zusammengestellt.

Halogeneiweiß wird erhalten, indem man die wässrige Halogenlösung unter Neutralisation mit Natronlauge langsam versetzt. So werden nach dem *D. R. P.* 118606 und 118746 (s. ferner *D. R. P.* 104103, 116881 und 129299) die Halogenalbaceide hergestellt, s. auch Albaceide (Bd. I, 187). Die Bromeißone entstehen durch Einwirkung von alkoholischer Bromal- bzw. Bromäthylösung auf wässrige Eiweißlösung. Bromieiweiß (Bromeißon) ist wasserunlöslich, Brompepton löslich. In beiden

Präparaten sind etwa 11% Brom in organischer (nichtdissozierender) Bindung. Andere Präparate sind: Brom- und Jodhamol (*D. R. P.* 86714), Brom- und Jodgelatin, Bromcasein und Peroxidecasein (*D. R. P.* 79926, 92993), Jodoformogen (*D. R. P.* 95580), Jodolol (*D. R. P.* 108901). Reaktionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren betreffen die *D. R. P.* 54587, 65529, 90911, 124232; Fluorverbindungen *D. R. P.* 222716, 244001 (zugleich kolloides Fluorcalcium enthaltend) Das *D. R. P.* 237713 betrifft ein Verfahren zur Darstellung von phosphorreichen Eiseneiweißverbindungen. Eiweißkörper tierischer oder pflanzlicher Herkunft oder deren Abbauprodukte, wie Albumosen und Peptone, werden mit löslichen Eisensalzen und freier Metaphosphorsäure (Alkali- und Erdalkalimetaphosphate) oder mit metaphosphorstem Eisen in Reaktion gebracht. Ähnliche Verbindungen gewinnt man aus Halogeneiweiß (*D. R. P.* 241560). Das Eisen kann durch Aluminium, Blei, Kupfer, Quecksilber, Wismut, Silber, Zink ersetzt werden (*D. R. P.* 241831), die Phosphorsäure durch Arsensäure (*D. R. P.* 245572). Eiweißkörper, welche neben Metaphosphorsäure Alkali- oder Erdalkalimetalle oder auch beide gleichzeitig enthalten, werden im *D. R. P.* 247189 beschrieben. Das *D. R. P.* 253839 schützt ein Verfahren zur Herstellung alkalilöslicher Tricalciumphosphateiweißverbindungen. Nach dem *D. R. P.* 123555 fällt ein Caseinprodukt mit etwa 4,5% gebundener Phosphorsäure aus der Lösung, wenn man 1 kg Casein und 300 g Phosphorsäure (25%ig) in Wasser löst und primäres Alkaliphosphat zuzugibt. Arsenhaltige Verbindungen sind bereits im Zusammenhang mit den Eisenpräparaten angeführt worden. Hierher gehören noch Arsencaseinate, die zugleich Halogen enthalten (*D. R. P.* 100874, 104496); Verbindungen der Arsensäure mit Eiweiß (*D. R. P.* 135306–135309). Das *D. R. P.* 204717 betrifft ein Verfahren zur Darstellung einer Arseneiweißverbindung; es besteht darin, daß man Arsen-trichlorid auf das im Weizenmehl enthaltene nucleinfreie Pflanzeiweiß in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. Arsenhaltige Hefe läßt sich nach *D. R. P.* 133269 gewinnen. Auch Schwefelverbindungen mit Eiweiß sind in verschiedener Weise hergestellt worden (*D. R. P.* 264926). Durch Fällung von Eiweiß mit Ichthyol-sulfosäure wird Ichthyoleiweiß (Ichthalbin) erhalten (*D. R. P.* 100707, 124144, 140459). Rhodan-eiweißverbindungen (*D. R. P.* 243425 und 251102). Das *D. R. P.* 176945 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von in Pepsinsalzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern, in denen Glykochol- und Taurocholsäure in einem Mischungsverhältnis wie in der natürlichen Galle enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, daß eine schwach angesäuerte Eiweißlösung mit ebenfalls schwach angesäuert frischer tierischer Galle gefällt wird (Övogal, s. auch *D. R. P.* 189234). Auf Verbindungen mit Phenolen beziehen sich die *D. R. P.* 129238 und 162656, letzteres auf Guajacol (s. auch S. 519), ferner 106963. Sehr häufig werden Eiweißverbindungen mit Tannin versetzt. Beispiele geben die *D. R. P.* 88029, 90215, 126806, 99617, 122098, 104237, 204290, 198304, 218728, 120623, 103130, 116645, 120834, 116659, 132510. Ebenso wird Formaldehyd in Reaktion gebracht (s. S. 519 und *D. R. P.* 102455, 136565, 139907, 140028, 141378; s. ferner 105499 und 189478). Alkaloide werden durch Proteine löslich gemacht (*D. R. P.* 119060). Auf Alkalisalze bezieht sich das *D. R. P.* 100977. Wismutverbindungen lassen sich nach dem *D. R. P.* 117269 in folgender Weise darstellen: 242 g krystallisiertes Wismutnitrat werden in 1200 ccm heißer Kochsalzlösung (25% Bz.) gelöst. Die filtrierte Flüssigkeit läßt man unter Rühren in eine Lösung von 500 g Albumin (Casein) in 5 l Wasser einlaufen. Die Gerinnung wird durch Zusatz der gleichen Menge heißen Wassers und Aufkochen vollendet. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn, bis das Waschwasser säure- und wismutfrei ist (Bismutose, s. auch *D. R. P.* 150201; Bd. II, 538). Das *D. R. P.* 177109 schützt eine Vereinigung von Jodwismut mit Eiweiß; nach dem *D. R. P.* 189478 wird das Produkt durch Formaldehydbehandlung unlöslich gemacht. Das *D. R. P.* 202955 betrifft ein Verfahren zur Darstellung des Wismutsalzes des Paranucleins, darin bestehend, daß man wasserlösliche anorganische Wismutsalze mit paranucleinsaurem Calcium (Ungar. P. 39647), unter Verwendung von gesättigter Kochsalzlösung als Lösungsmittel für beide Komponenten, umsetzt. S. ferner *D. R. P.* 101683 und 241831. Arsenhaltig ist Arsan (*D. R. P.* 214717). Bei der Anwendung von Schwermetallen benutzt man die Proteine oft als Schutzkolloide; solche Präparate sollen im nächsten Abschnitt zusammengestellt werden. Die im folgenden genannten stellen Verbindungen mit Proteinen vor. Auf Quecksilberverbindungen beziehen sich die *D. R. P.* 207275, 54747, 86147 (Quecksilberhämol), 241831. Mit Casein kann eine Vereinigung erzielt werden, wenn man gelöstes Caseinnatrium mit einer Lösung von Quecksilberchlorid umsetzt (*D. R. P.* 94285, 116255) oder suspendiertes Eiweiß mit Quecksilberchlorid erwärmt (*D. R. P.* 100874, 103580). *D. R. P.* 189480 (s. auch 177109) schützt die Darstellung von Jodquecksilbereiweiß. Mercuriol ist nucleinsaures Quecksilber (*D. R. P.* 118050). Nach dem *D. R. P.* 249679 erhält man lösliche Silberalbumoseverbindungen, indem man Salze von Aminocarbonsäuren auf wasserunlösliche Silberalbumoseverbindungen einwirken läßt oder Silbersalze von Aminocarbonsäuren mit Albumosen behandelt, oder Salze von Aminocarbonsäuren auf organische oder anorganische Silberverbindungen in Gegenwart von Albumosen einwirken läßt (s. auch *D. R. P.* 249764). Eine im Magensaft unlösliche und im Darmsaft schwer lösliche Tanninsilbereiweißverbindung entsteht (*D. R. P.* 198304), wenn man zu wässriger Eiweißlösung Tannin- und Silbernitratlösung hinzugibt und die Mischung unter mehrmaligem Umschütteln diffusum Tageslicht aussetzt. Aus der Mutterlauge kann man durch Zusatz von Tannin weitere Mengen des Produkts ausfällen und wie oben verarbeiten (*D. R. P.* 218728). Albargin (*D. R. P.* 141907, 146793, 146792) wird aus Silbernitrat und Gelatosen, Abbauprodukten der Gelatine, hergestellt (s. auch *D. R. P.* 163815 und Bd. I, 187). Argryol (*D. R. P.* 101683 und Bd. I, 563) ist Vitellinsilber, entweder aus Eigelb oder aus sog. Pflanzenvitellin, z. B. Legumin, hergestellt. Auch Argentamin- (Äthylendiaminsilbernitrat)-Albumose kann gewonnen werden. Auf Umsetzung zwischen Caseinnatrium und Silbernitrat beruht die Herstellung von Argonin (*D. R. P.* 82951, 88121, s. auch *D. R. P.* 100874). Paranucleinsilber ist durch das *D. R. P.* 128376 geschützt. Ein lösliches Silbersalz gibt reine Hefenucleinsäure (*D. R. P.* 118050, Nargol). Bringt man nach dem *D. R. P.* 188435 zu einer Lösung von nucleinsaurem Natrium ein Silbersalz, so löst sich das austretende nucleinsäure Silber im Überschuß des Natriumsalzes nur bis zu 10 o Ag; wesentlich

mehr geht in Lösung, wenn man dem Brei ein Neutralsalz (Kochsalz, Kaliumbromid, Natriumacetat) hinzusetzt. Die Lösung wird mit Alkohol gefällt oder im Vakuum eingedampft. Die Nucleinsäure kann durch ihre Formaldehydverbindungen ersetzt werden. Der Silbergehalt des fertigen Produkts beträgt 22–23%. Das Silbersalz der Formonucleinsäure heißt Sophol. Auch Eiweißkupferverbindungen sind hergestellt worden, so nach dem *D. R. P.* 101683, Kupferhämol nach dem *D. R. P.* 83532, nucleinsaures Kupfer, Kuprol, nach dem *D. R. P.* 118050, ferner nach dem *D. R. P.* 241831 (s. auch *D. R. P.* 237713), ein phosphorhaltiges Produkt. Ferner können Zinkverbindungen gewonnen werden nach den *D. R. P.* 101683, 134187, 241831, Cerproteine nach *D. R. P.* 227322 u. a.

Proteine als Schutzkolloide. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Proteine in einigen der angeführten Präparate keine Verbindungen eingegangen sind, sondern die Rolle von Schutzkolloiden spielen. Im allgemeinen wird man aber, eingedenk der Reaktionsfähigkeit der Eiweißstoffe, mit solchen Annahmen vorsichtig sein; dagegen mag es sich öfters ereignen, daß das Protein ein Schutzkolloid für eine Verbindung eines Stoffes mit dem Protein bildet.

Die Fälle, in denen die Eiweißstoffe und ihre Abbauprodukte typische Schutzkolloide bilden, betreffen nur wenige Typen, u. zw. die Sole von Schwefel, ferner von Wismut, Silber, Quecksilber (und noch einigen Schwermetallen) sowie ihren unlöslichen Oxyden, Carbonaten und anderen (unlöslichen) Salzen.

Kolloider Schwefel wird nach dem *D. R. P.* 164664 (s. auch *D. R. P.* 146947) aus Schwefelalkalien bei Gegenwart von Eiweiß oder seinen Spaltungsprodukten und Säuren, wie schwefliger Säure oder Essigsäure, gewonnen. Der Niederschlag wird gewaschen und in verdünnter Lauge gelöst. Ebenso kann die Reaktion zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Leim zur Gewinnung benutzt werden (*D. R. P.* 245621, Sulfoïd). Das *D. R. P.* 201371 schützt ein Verfahren zur Herstellung von Präparaten, die Schwefel in kolloider, fester und haltbarer Form enthalten; es besteht darin, daß man Schwefel in indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton oder Methylalkohol oder in solchen Lösungsmitteln löst, welche durch Zersetzung mit Säuren oder Wasser Schwefel liefern, und dann in Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen oder deren Spaltungs- und Abbauprodukten in bekannter Weise zur Abscheidung bringt. Kolloides Arsen wird nach dem *D. R. P.* 202561 aus Arsenverbindungen in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Eiweißstoffen und deren Spaltprodukten durch Reduktionsmittel wie Pyrogallol, Brenzcatechin, p-Aminophenol etc. gewonnen. Kolloides Wismut, das nach dem *D. R. P.* 164663 erhalten wurde, ist Bismon (s. d. Bd. II, 538). Da die löslichen Silbersalze adstringierend und ätzend wirken, haben hier die kolloiden Präparate eine große Bedeutung gewonnen¹. Zur Gewinnung von Protargol (*D. R. P.* 105866) wird eine mäßig konz. Lösung von 1 kg Pepton, Albumose oder Eiweiß (Eier-, Serum- oder Pflanzenalbumin) langsam unter Rühren in eine 10%ige Lösung von Silbernitrat einlaufen gelassen oder mit 200 g feuchtem Silberoxyd gemischt. Der Niederschlag wird noch feucht in 2 kg heiße 50%ige Lösung von Protalbumose (Deuteroalbumose u. s. w.) eingetragen. Beim Digerieren auf dem Wasserbad geht das Peptonsilber in Lösung. Man dampft sie im Vakuum ein oder fällt mit Alkohol. Auch die unlöslichen Silberpräparate aus Silber-salzen und löslichen Formaldehydproteinen (*D. R. P.* 118353, 118496) lassen sich durch Albumose in Lösung bringen. Ferner sind Atmialbumose und Protogen für die Herstellung von Silberpräparaten geschützt (*D. R. P.* 130495). Hegonon wird aus Silbernitratammoniak und Albumose erhalten. Wasserlösliche Silberverbindungen (*D. R. P.* 266655) entstehen, wenn man die Silbersalze der verschiedenen Lysalbin- und Protalbinauren mit wässriger Hexamethylentetraminlösung behandelt und die Doppelverbindungen aus der erhaltenen Lösung entweder durch Eindampfen, zweckmäßig im Vakuum, oder durch Fällung mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, abscheidet. Die *D. R. P.* 249679 und 249764 beruhen auf der Einwirkung von Salzen der Amino- und Diaminosäuren auf wasserunlösliche Silberalbumosepräparate. Auch die Verwendung von Urotropin ist geschützt (*D. R. P.* 193740, 209345, 213712). Syrgol ist kolloides Silberoxyd (*D. R. P.* 179980). Man löst protalbinsaures Natrium in der 10–15fachen Menge Wasser und fügt zu der heißen Lösung so lange Silbernitratlösung hinzu, als noch Fällung erfolgt. Der ausgeschiedene Silberniederschlag wird nach dem Waschen in Wasser aufgeschwemmt und mit Natronlauge in Lösung gebracht. Diese ist im auffallenden Licht undurchsichtig braunlichgrau, scheinbar milchig getrübt, im durchfallenden Licht in dünner Schicht klar und durchsichtig braun. Nach 3tägigem Dialysieren dampft man im Vakuum unter 40° zur Trockne und erhält glänzend schwarze Lamellen, die sich in kaltem Wasser langsam, in warmem rascher und reichlich lösen. Man kann Präparate mit 63% Silbergehalt herstellen. Auch Silbercarbonat, -phosphat, -chlorid, -bromid, -jodid kann nach dem *D. R. P.* 175794, Silberchromat nach dem *D. R. P.* 166154 in kolloide Lösung gebracht werden. Kolloides Quecksilberoxyd gewinnt man nach dem *D. R. P.* 179980. Protalbinsaures Natrium wird in heißer Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt, der Niederschlag gewaschen und in Natronlauge gelöst. Man erhält eine gelbe, in dünner Schicht durchsichtige Flüssigkeit, welche unter Abschluß von Licht der Dialyse unterworfen wird. Quecksilberoxydulsalzlösungen werden bei Gegenwart von Proteinen oder ihren Abbauprodukten mit Halogensalzen umgesetzt und liefern die Halogenquecksilberverbindungen (*D. R. P.* 165282). Auch Quecksilbersulfid wird durch Eiweiß in Lösung gehalten (*D. R. P.* 229706). Auf kolloide Edelmetalle (Platin, Gold, Palladium, Osmium) bezieht sich das *D. R. P.* 157172.

¹ Eines der ältesten ist das Argentum colloidalis solubile, Collargol; aus ihm wird die CREDESche Salbe dargestellt. Dieses Präparat ist ohne Protein hergestellt.

Statistik.**Eiweiß**, getrocknet, gepulvert, tierisches und pflanzliches:

Einfuhr (1913)	937 t im Werte von 3,1 Mill. M.
Hiervon aus China	639 „ „ „ 2,2 „ „
Ausfuhr	520 „ „ „ 1 ¹ / ₄ „ „

Eiereinfuhr 167 000 t im Werte von 188 Mill. M.

Hiervon aus Österreich-Ungarn . . 67 000 t im Werte von 76,5 Mill. M.

„ „ „ „ „ „ 72 000 „ „ „ 80 „ „

Zollertragnis (einschließlich Eigelb) etwa 4 „ „

Ausfuhr unbedeutend (485 t im Werte von 600 000 M.).

Literatur: E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 3. Aufl., 1914; Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, 4, 1911. — G. COHN, Die Eiweißstoffe und ihre Spaltprodukte als Arzneimittelträger. *Ph. Zentrbl.* 54, 897, 935, 957, 983, 1011, 1042, 1071 [1913]. — O. COHNHEIM, Chemie der Eiweißkörper, 3. Aufl., 1911. — F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., 1913. — E. DRECHSEL, Eiweißkörper in LADENBURGS Handbuch der Chemie. 1885. — E. FISCHER, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. 1906. — V. GRIESSMAYER, Die Proteide der Getreidearten. 1897. — C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, 1, 1909 und Ergänzungsband, 1913. — W. PAULI, Die kolloiden Zustandsänderungen der Eiweißkörper in ABDERHALDENS Fortschritte, IV, 1912. — R. H. A. PLIMMER und J. MATULA, Die chemische Konstitution der Eiweißkörper. 1914. — T. B. ROBERTSON, Die physikalische Chemie der Proteine. 1912. — K. RUPRECHT, Die Fabrikation von Albumin und Eiernkonserven, 2. Aufl., Wien 1904. — R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 1912.

R. O. Herzog.

Ekajodoform hieß eine nach D. R. P. 95465 hergestellte Mischung von Jodoform mit 0,05 % Paraformaldehyd. Längst außer Gebrauch.

Zernik.

Ekgonin s. Cocaalkaloide (Bd. III, 578).

Eklips-Farbstoffe (*Geigy*) sind Schwefelfarbstoffe vom Charakter der Auronalfarbstoffe. Im Handel sind folgende Marken:

Eklipsblau B, R, 1902; -braun B, 1901, nach D. R. P. 125586 (*Friedländer* 6, 755) erhalten, G, 3G und V, 1905; -bronze konz., 1908; -corinth G, 1903; -dunkelbraun, 1903; -echtbraun B, C, RR und V konz., 1908; -echtgrün G und 3G konz., 1908; -echtolive konz., 1908; -gelb G, 3G, R extra konz., nach D. R. P. 138839 (*Friedländer* 7, 540) erhalten; -grün G konz., 1903; -olive G, 1901; -phosphin R und RR konz., 1905 und 1908; -schwarz B, B extra, H, N, 1903; -violett R, 1906. *Ristenpart*.

Ekrasit ist das als Sprengmittel vorgeschlagene Ammoniumsalz des Trinitro-m-kresols.

Ektogan heißt das von KIRCHHOFF & NEIRATH, Berlin, hergestellte Zink-superoxyd.

Zernik.

Elainsäure s. Fette und Öle.**Elarson** s. Arsenverbindungen, organische (Bd. I, 583).

Zernik.

Elbon (*Ciba*), Cinnamoyl-p-oxyphenylharnstoff; feine Nadeln vom $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot O - \text{C}_6H_4 - NH \cdot CO \cdot NH_2$ Schmelzp. 204°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Zur Darstellung (D. R. P. 224107) löst man 152 T. p-Oxyphenylharnstoff unter Zusatz von 133 T. 30%iger Natronlauge in 1000 T. Wasser und setzt unter Kühlung eine Lösung von 166 T. Cinnamylchlorid in 400 T. Äther hinzu. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Empfohlen 1912 gegen Tuberkulose in Gaben von 4–2 g täglich. Zernik.

Electrit ist identisch mit Alundum (s. d. Bd. I, 340).**Elektrische Beleuchtung** s. Beleuchtung, elektrische (Bd. II, 275).**Elektrische Glühlampen** s. Glühlampen.

Elektrische Kohlen. Die Verwendbarkeit der Kohle zu elektrotechnischen Zwecken gründet sich einerseits auf ihre Fähigkeit, als Leiter erster Ordnung zu funktionieren und den Davyschen Lichtbogen zu bilden, andererseits auf ihre große Indifferenz gegenüber chemischen Agenzien und ihre Beständigkeit bei hohen Temperaturen (unter Luftabschluß).

Demgemäß werden Kohlenkörper verwendet als: 1. Lichtkohlen, 2. Kohlen für elektrische Schweißung, 3. Elektroden zu elektrochemischen und elektrothermischen Zwecken, 4. Batteriekohlen, 5. Kohlenbürsten (Schleifkontakte), 6. Mikrofonkohlen, 7. Kohlenwiderstände, 8. Kohlenziegel, -röhren, -platten für elektrische Öfen, 9. Kohlenfäden für Glühlampen.

Die Herstellung der letzteren (s. Glühlampen) gehört einem andern Industriezweig an, hat in letzter Zeit sehr an Bedeutung verloren und wird im folgenden nicht berücksichtigt.

DAVY hatte 1810 den Lichtbogen zum erstenmal zwischen Holzkohlenstäben erzeugt. FOUCAULT verwendete später (1844) zu demselben Zweck aus Retortenkohle gesägte Stifte. BUNSEN konstruierte 1842 das erste galvanische Element mit einer Kohlenelektrode. STAITE und EDWARDS wendeten (1846) wohl als die ersten das Prinzip der Brikettfabrikation auf die Herstellung der elektrischen Kohlen an, ein Verfahren, das im wesentlichen bis heute beibehalten wurde. Die vielseitige Anwendung und fabrikmäßige Herstellung der Kohlen datiert aber erst seit dem allgemeinen Aufschwung der Elektrotechnik in der Mitte der Siebzigerjahre des 19. Jahrhunderts. Als die wichtigsten einschlägigen Neuerungen der letzten 40 Jahre sind zu bezeichnen: die Erfindung der Dochkohle durch CASSELMANN (1879), die Umwandlung der amorphen Kohle in Graphit durch Erhitzen im elektrischen Ofen (GIRARD und STREET 1893, ACHESON 1895), die Herstellung sog. mineralisierter Lichtkohlen für Effektbeleuchtung (BREMER 1899).

Gegenwärtig werden fast alle Kohlenkörper in der Weise hergestellt, daß man die entsprechend vorbereiteten und zerkleinerten Materialien durch Mischen mit einem Bindemittel (Teer) in eine plastische Masse verwandelt, diese durch starke Pressung in die gewünschte Form bringt und die so erhaltenen Stücke unter Luftabschluß einer hohen Temperatur aussetzt, wodurch sie infolge der Verkokung des Teers die nötige Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit erhalten.

a) Rohmaterialien. 1. Natürliche: Graphit, Anthrazit, Backkohle.

Die natürlichen Kohlen sind alle mehr oder weniger reich an Mineralstoffen. Zur Beseitigung derselben wendet man entweder mechanische Mittel (Setzwerke, Bd. II, 27; Schlammapparate) oder auch chemische Prozesse (Behandlung mit Flußsäure und Salzsäure, Schmelzen mit sauren Fluoriden, ätzenden und kohlensauen Alkalien u. s. w.) an. Während sich der Schlammprozeß zur Reinigung des Graphits und das Waschen in Setzkästen zur Befreiung des Anthrazits von Pyrit und Kohlen-schiefer bewährt haben, konnten sich die chemischen Reinigungsverfahren infolge ihrer Kostspieligkeit im Fabrikbetrieb nicht behaupten. Anthrazit wird vor seiner Verarbeitung durch Glühen unter Luftabschluß entgast.

2. Künstlich gewonnene: Retortenkohle, Steinkohlenkoks, Petrolkoks, Ruß, Teerruß, künstlicher Graphit (s. Kohlenstoff), Bruch und Ausschuß bereits gebrannter Stücke:

Diese Produkte eignen sich infolge ihres geringen Aschengehalts im allgemeinen besser zur Kunstkohlenfabrikation als die natürlichen; nur der Steinkohlenkoks ist aschereich und kann nur für ordinäre Ware verwendet werden. Retortenkohle wird mechanisch durch Abbürsten und Abkratzen von anhaftenden Chamotteteilchen (der Gasretorten) befreit; Petrolkoks wird so wie Anthrazit vor der Verarbeitung entgast, wozu man sich stehender oder liegender Retorten (wie bei der Leuchtgasbereitung) bedient; Ruß wird teils auf Kalandern verdichtet (sog. gewalzter Ruß), teils dem „Carbonisieren“ unterworfen, welches darin besteht, daß man den rohen Ruß mit Teer mischt, die sich ergebende Masse zu zylindrischen Ballen formt, die letzteren unter Luftabschluß glüht und vermahlt; Teerruß wird bei der Herstellung von Carbolineum und ähnlichen Fabrikaten erhalten, indem man Teer oder Teerpech mit leicht siedenden Teerdestillaten anrührt und sodann durch Filterpressen drückt, in denen das Produkt in Form schwarzer plastischer

Kuchen zurückbleibt; diese enthalten außer fein verteiltem Kohlenstoff noch Naphthalin, Phenanthren u. dgl., außerdem beträchtliche Mengen amorpher, asphaltartiger Stoffe. Von den verschiedenen Verfahren, künstlichen Graphit (s. unter Kohlenstoff) herzustellen, hat sich nur das ACHILSONSCHE (A. P. 568323) praktisch bewährt. Als Rohmaterial dient zumeist Anthrazit, der in Widerstandsöfen elektrophosphorisch in Graphit übergeführt wird (s. u. Elektrographitierung).

b) Zerkleinerung. Die vorbereiteten Materialien müssen, sowohl zwecks chemischer oder mechanischer Reinigung, als auch zur weiteren Verarbeitung überhaupt, mehr oder weniger zerkleinert werden. Zur Vorzerkleinerung grober Stücke benutzt man Steinbrecher, Stachelwalzwerke oder Stampfen, seltener Kollergänge; für die Feinmahlung haben sich einerseits Hartgußwalzenstühle, andererseits Kugel- und Rohrmühlen bewährt (s. Zerkleinerungsapparate). Zur Sichtung der Mahlprodukte dienen die sonst in der Müllerei gebräuchlichen Einrichtungen (Elevatoren, Sichtzylinder etc.). Die feinste Mahlung erfordern Kohlenpulver zur Fabrikation von Mikrofonkohlen, Dynamobürsten und Blitzschutzkohlen; zur Siebung solcher Mehle benutzt man Seidengaze (500–2000 Maschen pro *qcm*); für Kohlen, die chemisch gereinigt werden sollen, wird eine Sichtung durch Gaze von 225–500 Maschen pro *qcm* erforderlich sein. Sonst genügt für die meisten Zwecke eine Sichtung durch Phosphorbronzesiebe mit 169–225 Maschen pro *qcm*; für große Kohlenkörper (Elektroden, Ofenfutter u. dgl.) ist die Verwendung weit gröberer Mahlung zulässig, ja häufig sogar notwendig (49–100 Maschen pro *qcm*, bei gleichzeitiger Verwendung groben und feineren Materials kann man noch gröberes Korn verwenden). Zur Entfernung des aus den Mahlmaschinen stammenden Eisenstaubes werden elektromagnetische Scheidemaschinen (s. Bd. II, 32) benutzt, deren Anwendung aber nur bei nicht mehlfeinen Produkten empfehlenswert ist.

c) Mischung. Die Mischung der verschiedenen Kohlenpulver und etwaigen Zusatzmaterialien untereinander und mit dem Bindemittel erfolgt auf Grund erfahrungsmäßig festgestellter und gewöhnlich geheimgehaltener Gewichtsverhältnisse. Als Bindemittel kommt fast nur entwässerter Steinkohlenteer (D^{20} 1,19–1,2) in Betracht. Teerpech liefert sehr steife Mischungen, die nur heiß verarbeitet werden können und leicht fehlerhafte Endprodukte ergeben, wird aber trotzdem in Amerika ziemlich viel verwendet. Die früher benutzten Bindemittel: Zuckerlösung, Melasse, Kleister, viscose Mineralöle, sind nicht mehr in Gebrauch. In Dochtmischungen (s. u.) ist häufig Kaliwasserglas das Bindemittel. Über die Zusammensetzung der Mischungen ist folgendes zu bemerken: je feiner ein Material verteilt ist, desto mehr Bindemittel braucht es zur Bildung einer plastischen Masse; daher benötigt Ruß weitaus am meisten (etwa 120% des eigenen Gewichts); im übrigen ist die Menge des Bindemittels abhängig von der Natur des Kohlenmaterials sowie von Druck und Temperatur während des Preßprozesses. Jedenfalls trachtet man mit einem Minimum an Bindemittel auszukommen. Weiterhin hat die Erfahrung ergeben, daß es vorteilhaft ist, nicht einheitliche Kohlenpulver, sondern Gemische zu verwenden; namentlich ist ein Zusatz von rohem oder gewalztem Ruß in den meisten Fällen vorteilhaft. Die folgende Übersicht zeigt zunächst, zu welchen Zwecken die vorhin genannten Rohmaterialien vorteilhaft zu verwenden sind:

Graphit. Zusatz zu Kohlen von hoher Leitfähigkeit wie Schleifkontakten, Mikrofonkohlen, manchen Elektroden.

Anthrazit hauptsächlich zu Elektroden, auch zu Batteriekohlen.

Backkohle. Zusatz zu Mischungen, die sich durch Härte und Festigkeit auszeichnen sollen, z. B. manchen Elektroden und Kohlenbürsten.

Tabelle 1. Kohlemischungen für Reinkohlen.

Verwendungsart der Mischung	Menge der Bestandteile in Prozenten										Anmerkung
	Roher Ruß	Carbonisierter Ruß	Retorten- kohle	Petrol- koks	Anthrazit	Graphit	Gasreiche Kohle	Teer- ruß	Kohlen- bruch	Teer	
Bogenlichtkohle	6	56 m	—	—	—	—	—	—	—	38	Schwindmaß beim Glühen 4% linear. Die Kohlen brennen ruhig und fast aschenfrei, haben keine lange Brennauer. Schwindmaß beim Glühen 2–3% linear. Die Kohlen brennen langsam ab, geben etwas Asche. Ziemlich langsamer Abbrand, wenig Asche, kein völlig ruhiges Licht. Ziemlich aschenreich, gut leitend. Für wässrige Elektrolyse. Aschenreich. Schwindmaß beim Glühen 2%. Für Carbidfabrikation. Ziemlich aschenreich. Schwindmaß beim Glühen 2%. Für Carbid und elektrische Stahlöfen. Aschenarm. Für A/Fabrikation. Schwindmaß beim Glühen 12%. Nur in kleineren Stücken herstellbar. Sehr hart, spröde und dicht. Für wässrige Elektrolyse.
„	13	—	58 m	—	—	—	—	—	—	29	
„	21	—	—	55 m	—	—	—	—	—	21	
Elektrode	—	—	—	—	60 m	5 m	15 f	—	—	20	
„	4	—	—	—	82 g	—	—	—	—	14	
„	4	—	—	—	55 g	—	—	—	27 m	14	
„	14	—	59 m	—	—	—	—	—	—	27	
„ nach RUDOLPHS	—	—	—	—	—	—	15 sf	85	—	—	
Batteriekohle	3	—	15 m	—	45 m	5 f	—	—	—	32	
Dynanobürste	23	—	—	—	—	14 f	6 sf	57	—	—	
„	15	—	—	—	—	16 f	6 sf	—	31 f	32	Hart. Mittelhart. Mittelhart. Weich, gut leitend.
„	—	—	—	65 f	—	15 f	—	—	—	20	
„	—	—	—	—	—	40 f	19 sf	19	—	22	

Anmerkung: sf = sehr fein gemahlen, f = fein, m = mittel, g = grob.

Steinkohlenkoks für ordinäre Elektroden und Batteriekohlen.

Retortenkohle, wichtiges, für alle Arten von Kohlenkörpern verwendbares Rohmaterial.

Petrolkoks wie Retortenkohle.

Ruß, bestes Material für Lichtkohlen, Zusatz zu den meisten Kohlenmischungen.

Teerruß zur Herstellung dichter und harter Kohlen, Zusatz für manche Kohlenbürsten, Elektroden, Mikrophonkohlen; funktioniert zugleich als Bindemittel.

Kohlenbruch. Zusatz zu den entsprechenden Kohlenmischungen je nach Vorrat.

Man unterscheidet heute „Reinkohlen“ und „mineralisierte Kohlen“. Die ersteren werden bloß aus Kohlenpulver und Teer hergestellt. Die Tabelle 1 erläutert an einigen Beispielen praktisch bewährte Mischungsverhältnisse für Reinkohlen. Vorgehend muß hier erwähnt werden, daß man für Gleichstrombogenlampen als untere negative Elektrode eine sog. Homogenkohle, d. i. eine ihrer ganzen Masse nach gleichartige Kohle, als obere positive Elektrode jedoch eine sog. Dochkohle benutzt (bei Wechselstromlampen sind beide Elektroden Dochkohlen). Derartige Kohlen besitzen einen meist zentralen, im Querschnitt kreis- oder sternförmigen Längskanal, der erst nach Fertigstellung des eigentlichen Kohlenkörpers mit einer besonderen Kohlenmischung gefüllt wird; diese „Dochtmasse“ wird nach der Einverleibung nicht geglüht, sondern bloß getrocknet; sie hat den Zweck, das Wandern des Lichtbogens zu verhindern und ein ruhiges Brennen zu bewirken. Gewöhnlich wird die Dochtmasse aus sehr fein gemahlenem Bruch von Kohlen früherer Erzeugung und Kaliwasserglas (in Form einer dicken Lösung von 26–30° Bé.) derart hergestellt, daß die trockene Masse etwa folgende Zusammensetzung zeigt: Kohle 82–84%, Wasserglas 14–18%, neben etwa 2% gebundener Kohlensäure, die beim Trocknen der Kohle mittels Heizgase von der Masse aufgenommen wird und nicht unwesentlich für die Funktion des Dochtes zu sein scheint. Für die Bereitung der feuchten Dochtmischungen dient als Anhaltspunkt, daß die Zahl der Bé-Grade sehr annähernd auch den Prozentgehalt an wasserfreiem Kaliumsilicat angibt.

Die oben genannten „mineralisierten“ Kohlen enthalten verschiedene anorganische Stoffe, welche bei Lichtkohlen die Lichtausbeute und die Ruhe des Lichtes erhöhen, in anderen Fällen die Leitfähigkeit vergrößern oder gewisse chemische Reaktionen bewirken sollen. Bei der Herstellung von Lichtkohlen kann sich die „Mineralisierung“ entweder auf den eigentlichen Kohlenkörper oder auf den Docht oder auf beide erstrecken. Die Zahl der in den vielen einschlägigen Patentschriften als Zusatzmittel vorgeschlagenen Stoffe ist sehr groß; doch sind in der Praxis nur relativ wenige in Verwendung. Dahin gehören:

a) Als den Lichtbogen verlängernde und färbende, zugleich die Lichtausbeute erhöhende Stoffe die Fluoride der Erdalkalien und die Fluoride und Oxyde einiger seltener Erden, besonders des Cers (ADENEY und SAUNDERSON, *A. P.* 421469; BREMER, *D. R. P.* 118464, 118867, 133270 etc.; GEHR. SIEMENS, *D. R. P.* 157833); für gelbes Licht verwendet man Fluorcalcium, für weißes Ceroxyd oder -fluorid, für sog. perlweißes Licht ein Gemisch dieser Körper, für rotes Licht Strontiumfluorid oder Strontianit (BREMER, *D. R. P.* 180106). Von sonstigen Stoffen scheinen noch Titan- und Zirkonverbindungen (RAPIEFF, *E. P.* 4432 [1877]; GERARD, *D. R. P.* 185291 LANDAU und KREIDL, *Ö. P. a.* 11402 [1913]; AEG, *D. R. P.* 178465, 184706) sowie

die Alkalisalze der Bor-, Kiesel-, Titan- und Tantalfluorwasserstoffsäure (GEBR. SIEMENS *Ö. P. a.* 35991 [1912]) in Verwendung zu stehen.

b) Als die Schlackenbildung befördernde und den Lichtbogen beruhigende Zusätze werden hinzugefügt: Wasserglas, Borate, Phosphate und Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden (BLONDEL, *D. R. P.* 156510), bisweilen auch kleine Mengen von Chromaten, Wolframaten u. dgl. (GEBR. SIEMENS, *D. R. P.* 216800; LEWIS, Ungarische Patentanmeldung 3578 [1913]; MAHLKE, *D. R. P.* 164316).

c) Als oxydierende Zusätze werden verwendet: Kaliumchlorat, Salpeter, Natrium- und Bariumsuperoxyd, Calciumplumbat etc. (GEBR. SIEMENS, *D. R. P.* 216755; CONRADTY, *D. R. P.* 147724). Diese letzteren Zusätze haben wohl wenig praktischen Wert. Die Mineralisierung kann endlich auch in der Weise erfolgen, daß man die fertigen Lichtkohlen mit Lösungen imprägniert oder mit aufgetrichenen oder aufgeschmolzenen Überzügen versieht.

Den Mischungen für Elektroden pflegt man keine Mineralsubstanzen beizufügen, ebensowenig denjenigen für Batteriekohlen; sog. poröse Zylinder für LECLANCHÉ-Elemente werden erhalten, wenn man der Masse Stoffe zusetzt, die sich beim Erhitzen verflüchtigen oder zersetzen und dadurch Hohlräume hinterlassen (Salmiak, Schwefel, Salpeter; aber auch Hobelspäne). Zu den „mineralisierten“ Kohlen gehören auch die Braunsteinzylinder und Braunsteinbrikette für LECLANCHÉ-Elemente. Früher wurden diese häufig aus Kohle-Braunsteingemischen und Teer hergestellt, was zur Folge hatte, daß beim Glühprozeß der größte Teil des Braunsteins reduziert wurde; heute benutzt man für derlei Mischungen einerseits Retortenkohle und Graphit sowie ziemlich grobkörnigen Braunstein, andererseits als Bindemittel Harze (Schellak) oder Wasserglaslösung. Diese Mischungen werden bloß gepreßt und nicht gebrannt.

Den Mischungen für Dynamobürsten wird bisweilen metallisches Kupfer (seltener Messing oder Nickel) einverleibt. Dies geschieht entweder dadurch, daß man die Metalle in Form feiner Pulver (sog. Bronzepulver, vgl. Bd. II, 127) mit der Kohle mischt oder daß man die Kohlenkörner verkupfert oder daß man in die Kohlenmasse Metallfäden oder -lamellen einpreßt.

Zur Mischung der Bestandteile benutzt man zumeist die in der Bäckerei üblichen Maschinen (System WERNER & PFLEIDERER, System WARCHALOWSKI). Zu den in der Mischmaschine in Bewegung befindlichen Kohlenpulvern läßt man den heißen Teer in dünnem Strahl einfließen und die Mischung längere Zeit durch die Maschine bearbeiten. Zumeist folgt auf das Mischen ein Kneten auf Kollergängen. Umständlicher, aber sehr homogene Mischungen liefernd, ist das sog. nasse Mischen, wobei die Kohlenpulver zunächst mit Wasser zu einem Teig angeknetet und dann erst mit dem heißen Teer zusammengebracht werden. Infolge einer eigentümlichen Adhäsionserscheinung verdrängt der Teer aus der Mischung das Wasser, so daß dieses nach Beendigung des Prozesses einfach abgegossen werden kann. Die Masse wird dann auf Blechen getrocknet und mittels Siebe gekörnt. Noch subtiler ist das „Homogenisieren“, welches dem oben erwähnten Carbonisieren des Rußes nachgebildet ist und darin besteht, daß das bereits einmal gemischte und gebrannte Material vermahlen, neuerdings mit Teer gemischt und wieder gebrannt und dieser Prozeß 2–4mal wiederholt wird (mineralisierte Dochtmassen, Mischungen für Mikrophonkohlen).

Die nebenstehende Tabelle 2 gibt Beispiele von Mischungen für mineralisierte Kohlen.

Tabelle 2. Mischungen für „mineralisierte“ Kohlen.

Art der Kohle	Menge der Bestandteile in Prozenten					Anmerkung	
	Kohle	Fluor- calcium	Fluor- strontium	Cer- oxyd	Sonstige Zusätze		Wasserglas
Kohle nach BREMER (D. R. P. 118464) für gelbes Licht	60—70	25—40	—	—	calcinirte Borate	{ als Überzug	mit Teer
	—	—	—	—	—	{ mit Wasserglas	ohne Teer
	48	—	—	42	—	10	mit Teer
	45—50	6—12	—	28—35	—	8—10	ohne Teer
	45—50	42—46	—	—	Natriumfluorid in kleiner Menge	8—10	" "
Kohle nach BRONDEL für gelbes Licht (A. P. 714277)	45—50	—	42—46	—	—	8—10	" "
	—	—	—	—	—	als Überzug	mit Teer
	40 50	50	—	—	Kaliumsalze Kaliumborat oder Kryolith 25—30	—	mit Teer
	70—75	—	—	—	—	—	—
	68	8	—	21	Calciumsulfat 1	{ Natron- wasserglas 2	" "
Alba (T. B.) Kohle	68	27	—	—	Calciumoxyd 2	—	" "
	73	12	—	14	Calciumsulfat 1	—	—
	60 Retortenkohle 6 Ruß	—	—	—	Salmiak oder Salpeter 6	—	28
	30—50 viel Graphit	—	—	—	Braunstein 40—60 Kaliumsulfat 5	—	—
	33	—	—	—	Harz (Schellak) 5—10 Kupferpulver 33	—	33
Kohlenwiderstand	25,5 Ruß	—	—	—	Carborund 25,5	—	23,4
	25,5 Retortenkohle 50 Graphit	—	—	—	Kaolin 50	—	—

¹ Aus der gebrannten Mischung läßt sich annähernd die ursprüngliche Mischung in folgender Weise berechnen: Sind P_1, P_2, P_3 die Prozentgehalte in der gebrannten Kohle, darunter P_1 der Prozentgehalt an Kohle selbst, ferner p_1, p_2, p_3 die Prozentgehalte in der ungebrannten Kohle, darunter p_1 der Gehalt an Kohle selbst, p_2 der Gehalt an Teer, den man zu 25–30% veranschlagen kann, ist endlich p die Menge der aus dem Teer zurückbleibenden Kohle (ca. 25–30%), so ist: $p_1 = (1 - \frac{p p_2}{100 + 100 p}) P_1 - 100$

Bei Wasserglasmischungen läßt sich die Rechnung genau durchführen: Behalten die obigen Buchstaben ihre Bedeutung bei bloß mit dem Unterschied, daß P_n den Prozentgehalt an wasserfreiem Wasserglas in der getrockneten oder gebrannten Kohle, p^n den Prozentgehalt an Wasserglas in der ursprünglichen Mischung und p die Konzentration der Wasserglaslösung bedeutet, so ist: $p_1 = P_1 / (1 - \frac{p^n}{100} + \frac{p}{100})$ u. s. w.

p liegt gewöhnlich zwischen 25 und 31%.

1 Aus der gebrannten Mischung läßt sich annähernd die ursprüngliche Mischung in folgender Weise berechnen: Sind P_1, P_2, P_n die Prozentgehalte in der gebrannten Kohle, darunter P_1 der Prozentgehalt an Kohle selbst, ferner p_1, p_2, p_n die Prozentgehalte in der ungebrannten Kohle, darunter p_1 der Gehalt an Kohle selbst, p_n der Gehalt an Teer, den man zu 25–30% veranschlagen kann, ist endlich p die Menge der aus dem Teer zurückbleibenden Kohle (ca. 25–30%), so ist: $p_1 = (1 - \frac{P_1}{100 + P_1}) P_1 - \frac{P_n}{100 + P_1}$ u. s. w.

Bei Wasserglasmischungen läßt sich die Rechnung genau durchführen: Behalten die obigen Buchstaben ihre Bedeutung bei, bloß mit dem Unterschied, daß P_n den Prozentgehalt an wasserfreiem Wasserglas in der getrockneten oder gebrannten Kohle, p_n den Prozentgehalt an Wasserglaslösung in der ursprünglichen Mischung und p die Konzentration der Wasserglaslösung bedeutet, so ist: $p_1 = P_1 / (1 - \frac{P_n}{100 + P_n})$ u. s. w. $p_n = \frac{P_n}{100 + P_n} / (1 - \frac{P_n}{100 + P_n})$ p liegt gewöhnlich zwischen 25 und 31%.

d) Pressen. Die Formgebung der gemischten Masse geschieht zumeist in 2 Operationen: Zunächst wird das Material in die Form zylindrischer Stücke („Ballen“ oder „Patronen“) gebracht, die in die Massezylinder derjenigen hydraulischen Pressen passen, in denen die Masse ihre definitive Form erhält; die Herstellung der Patronen erfolgt entweder mittels stehender hydraulischer Strangpressen (der von diesen kommende dicke Kohlenstrang wird in Stücke gleicher Länge zerschnitten) oder mittels Stampfwerke (welche direkt Patronen von gewünschten Dimensionen liefern); bei der Fabrikation sehr großer Elektroden umgeht man die Herstellung der Patronen ganz und stampft die Masse direkt in die Preßzylinder ein. Auf das „Vorpressen“ folgt als zweite Operation das „Fertigpressen“; es wird bei der Lichtkohlenfabrikation zumeist in liegenden hydraulischen Pressen vorgenommen; der Massezylinder und besonders das Mundstück sind mit Dampf heizbar; zur Herstellung von Dochkohlen, Kohlenröhren und ähnlichen Formen, die im Innern einen Kanal besitzen, wird in die Mundstücke der Pressen ein entsprechend geformter Dorn eingesetzt. Die Füllung des Dochkkanals mit der Dochtmasse geschieht

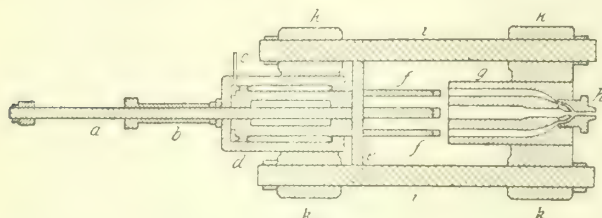


Abb. 226. Horizontale Presse nach BLONDEL (D. R. P. 152925) zur Herstellung mehrzoniger Lichtkohlen. Horizontaler Querschnitt (schematisch).

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| a Führungsstange | f Preßpleistone |
| b Führungshülse | g Massezylinder |
| c Druckwassereintritt | h Mundstück |
| d Wasserzylinder | i Pleistone |
| e Kopfplatte mit Führung | k Pleistone |

meist erst nach dem Glühen der Kohlenkörper. In neuerer Zeit hat man jedoch Pressen konstruiert, mittels deren man Kohlen mit 2–3 konzentrischen Schichten in einer Pressung erzeugen kann (s. Abb. 226). Zur Fabrikation großer Elektroden benutzt man sowohl liegende wie stehende Pressen; die ersteren sind bequemer zu bedienen und zu reparieren; die letzteren bieten den Vorteil, daß der dicke Kohlenstrang weniger leicht deformiert

wird oder Risse bekommt (s. Abb. 227). Die für den Preßbetrieb erforderlichen Pumpen werden ebenfalls bald liegend, bald stehend gebaut. Der angewendete Druck beträgt meist 200–500 *Atm.* Wesentlich höhere Drucke anzuwenden, ist kaum empfehlenswert, da die erzielte Verbesserung der Produkte durch die Erschwerung und Verteuerung des Betriebs mehr als kompensiert wird. Spezialfirmen für den Bau von Pressen für die Kunstkohlenfabrikation sind: J. BRAUN, Nürnberg; F. PEMSEL, Nürnberg; GANZ & CO., Budapest; C. DENGK & CO., Wien. Die aus den Pressen hervortretenden Kohlenstränge werden in Stücke gewünschter Länge zerschnitten. Auf diese Weise lassen sich nur Kohlen von zylindrischer oder prismatischer Gestalt erzeugen. Kohlenkörper von anderer Beschaffenheit müssen in geschlossenen Formen (jedes Stück für sich) gepreßt werden. Derartige Formen sind natürlich zerlegbar und werden aus Stahl oder Phosphorbronze hergestellt. Die Pressung erfolgt entweder auch mit hydraulischen, häufig aber auch mit Spindelpressen. Das Vorpressen entfällt, die Kohlenmasse wird in gewogenen Portionen in die Formen eingefüllt und, was besonders bei der Erzeugung von dünnen Kohlenkörpern wie Kohlenmembranen u. dgl. nötig ist, mit einem Spatel möglichst gleichmäßig verteilt. Für die Fabrikation von Kohlenzylindern für LÉCLANCHÉ-Elemente baut die Firma ATLAS in Stockholm halbautomatische Spindelpressen; zur Herstellung von Braunsteinbriketten sind auch hier und da Stempelschlagpressen in Gebrauch. Viele Kohlenkörper erhalten übrigens ihre endgültige Gestalt erst nach dem Pressen durch

Bearbeitung auf Drehbänken, Bohr- und Hobelmaschinen oder durch Handarbeit (unter Zuhilfenahme von Schablonen).

e) Glühprozeß. Nach dem Pressen werden alle Kohlenkörper (mit Ausnahme der Braunsteinbrikette, s. o.) einem Glühprozeß unter Luftabschluß unterworfen. Eine Kohle, die nicht wenigstens auf Rotglut erhitzt war, leitet den Strom so gut wie gar nicht; je höher die Glühtemperatur gesteigert wird, desto dichter und besser leitend wird die Kohle; solche hochoerhitzten Kohlen sind durch graue (nicht schwarze) Farbe, große Festigkeit, ziemliche Härte und metallischen Klang beim Aufwerfen charakterisiert. Bei sehr hohen Temperaturen (im elektrischen Ofen) geht die Kohle in Graphit über. Da die Kohlenkörper unter Luftabschluß geglüht werden müssen, pflegt man sie in zylindrische Büchsen (sog. Tiegel) einzusetzen und derart in feinkörniges Kohlenmaterial einzubetten, daß sie allseits vor Luftzutritt geschützt sind. Vorteilhaft verwendet man als Füllmaterial grobgemahlenen Anthrazit oder Petrolkoks, wodurch man sich eine separate Entgasung dieser Materialien erspart (s. o.). Die Tiegel werden in den Kohlenfabriken selbst hergestellt. Für sehr große Elektroden sind statt der Tiegel aus feuerfestem Material gemauerte Caissons in Gebrauch.

Von den vielen Ofenkonstruktionen, die man für das Glühen der Kohlen in Anwendung gebracht hat, haben sich am besten bewährt: Der Ringofen von J. MEISER (Nürnberg) und der Kammerringofen von G. MENDHEIM (München), der in der keramischen Industrie (s. Tonwaren) eine wichtige Rolle spielt; weniger geeignet sind Öfen nach Art der SIEMENSschen Regenerativöfen; die Konstruktionen mit direkter Feuerung sind aufgegeben. Der MEISERSche Ofen ist einfacher in der Konstruktion als der MENDHEIMSche mit seinen zahlreichen, zum Teil schwer zugänglichen Kanälen, in denen sich die während des Glühprozesses reichlich entweichenden Teerdämpfe kondensieren, wodurch Betriebsstörungen herbeigeführt werden können; hingegen ist der Betrieb des MENDHEIMSchen Ofens ökonomischer und die Sicherheit größer, da Gasexplosionen weniger gefährlich sind als beim MEISER-Ofen mit seinen schweren eisernen Kammerdeckeln.

Der MEISERSche Ofen ist ein in die Erde gebauter Gasringofen. Die einzelnen Kammern sind, wie Abb. 228 zeigt, durch abhebbare Gewölbe *a* abgedeckt. Die Heizgase treten aus dem Generator *b* in den Gaskanal *c*, der in der Mitte des Ofens angeordnet ist, und können nach Bedarf durch Aufsetzen von eisernen Überführungen *d* der im Feuer befindlichen Kammer zugeführt werden. In diesem Fall strömen die Gase in die Kanäle *e* und treten durch die Schlitze *f* in das

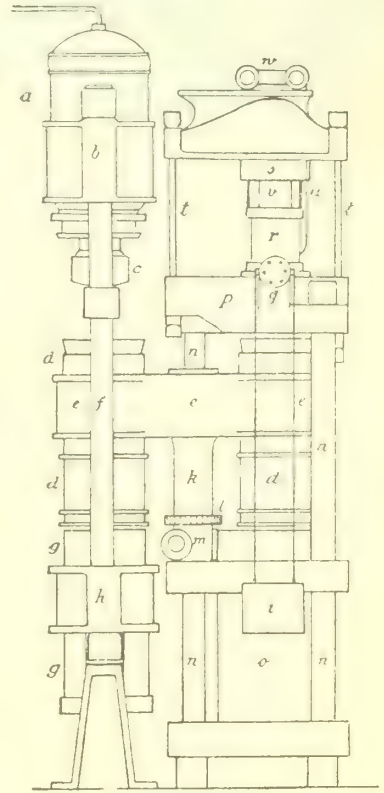


Abb. 227. Große Vertikalpresse mit Stampfwerk für Elektroden.

- a* Zylinder des Stampfwerkes
- b* Lager " "
- c* Stempel " "
- d* Massezylinder
- e* Lager der Massezylinder
- f* Kolonne des Stampfwerkes
- g* Hydraulischer Zylinder für das Stampfwerk
- h* Lager desselben
- i* Balanciergewicht
- k* Führungsteil, fest verbunden mit *e*, drehbar um *n*
- l* Zahnrad
- m* Gleitrollen
- n* Die 3 Kolonnen der hydraulischen Presse (in der Abb. nur 2 sichtbar)
- o* Wasserzylinder
- p* Kopfteil der Presse
- q* Ansatz zur Bewegung des Mundstücks
- r* Mundstück
- s* Tragvorrichtung
- t* 4 kleine Kolonnen (in der Abb. nur 2 sichtbar)
- u* Ketten zur Hebung des Mundstücks
- v* Führungszylinder
- w* Laufkatze

Innere der Kammer, wo sie mit der vorgewärmten Verbrennungsluft zusammentreffen und verbrennen. Diese Verbrennungsluft tritt, entfernt vom Eintritt der Gase, bei derjenigen Kammer *g* ein, welche bereits abgekühlt ist, indem man dort einen Deckel *h* lüftet, der die Gaskanäle dieser Kammer abdeckt. Die Verbrennungsluft durchströmt dann, angesaugt durch den Kaminzug, die bereits abgebrannten Kammern *i* und verbrennt in der Brennkammer *l* das dort zugeleitete Gas. Die Rauchgase strömen dann weiter durch die erst gefüllten Kammern, wärmen deren Inhalt vor und ziehen in Kammer *k* durch den Rauchabzug *p* und das in diesem gezogene Ventil *m* in den Rauchkanal *n*, der die Gase in den Kamin führt.

Die zu brennenden Elektroden werden in Muffeln *o* eingesetzt, die in die Kammern eingemauert sind, was nach Abnehmen des abhebbaren Gewölbes *a* möglich ist. Die aus den Elektroden beim Brennprozeß entstehenden Dämpfe und Gase können gesammelt und weiter verwertet werden.

Der Ofenbetrieb erfordert große Sorgfalt. Den Gang der Temperatur kontrolliert man am besten mit registrierenden CHATELIERSchen Pyrometern; früher benutzte man meist zur Konstatierung der Maximaltemperatur SEGERSche Kegel (s. Tonwaren). Das Anheizen der Ware, bis keine Teerdämpfe¹ mehr entweichen, muß langsam und vorsichtig geschehen (Dauer 2–3 Tage); nun steigert man während 2–3 Tagen die Temperatur bis zu dem gewünschten Maximum, das man 1–2 Tage (je länger, desto besser) erhält, worauf das Abkühlen beginnt, das 4–6 Tage in Anspruch nimmt. Eine Charge dauert also 9–14 Tage; bei Generatorgasfeuerung erreicht man Temperaturen von 1400 bis 1600°, bei Wassergasfeuerung noch etwas höhere.

In neuerer Zeit gewinnt das Glühen der Kohle im elektrischen Ofen sehr an Bedeutung, insbesondere für die Herstellung von Elektroden und Kohlenbürsten. Die elektrisch zu glühenden

Kohlen müssen vorher auf gewöhnliche Weise gebrannt sein. Zuerst haben GIRARD und STREET (*F. P.* 230341 [1893]) das Verfahren der „Elektrographitierung“ angewendet. Die Kohlenkörper (u. zw. solche von relativ geringen Dimensionen) werden durch einen Ofen mit röhrenförmigem und mit einem indifferenten Gas gefülltem Innenraum durchgeschoben; sie bilden den einen Pol. In das Innere des Ofens ragen senkrecht auf seine Längsachse Kohlenelektroden, die mit dem andern Pol der Stromquelle verbunden sind, so daß sich zwischen ihnen und den zu erheizenden Kohlenkörpern Lichtbogen ausbilden, die auch durch entsprechende Anordnung von Solenoiden zum Kreisen gebracht werden können. Durch diese Lichtbogenflammen werden nun die Kohlenkörper durchgeschoben und je nach der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger vollständig in Graphit umgewandelt. Während das beschriebene Graphitierungsverfahren auf der Erhitzung im Lichtbogen beruht, verwendet ACHESON zu gleichem Zweck die Widerstandserhitzung. Wesentlich für sein Verfahren ist, daß die zu behandelnde Kohle nicht völlig rein ist, sondern carbiddbildende Elemente

¹ Beim Glühen entweichen etwa $\frac{2}{3}$ des den Kunstkohlen zugesetzten Teers zum Teil in Dampf- form durch den Schornstein, und der im Teer steckende Heizwert geht verloren. Im *D. R. P.* 281781 von MENDHEIM, München, ist eine Ofenkonstruktion angegeben, bei der die aus dem Brenngut während des Brennens entweichenden Teerdämpfe aufgefangen und zur Beheizung des Brennofens verwendet werden.

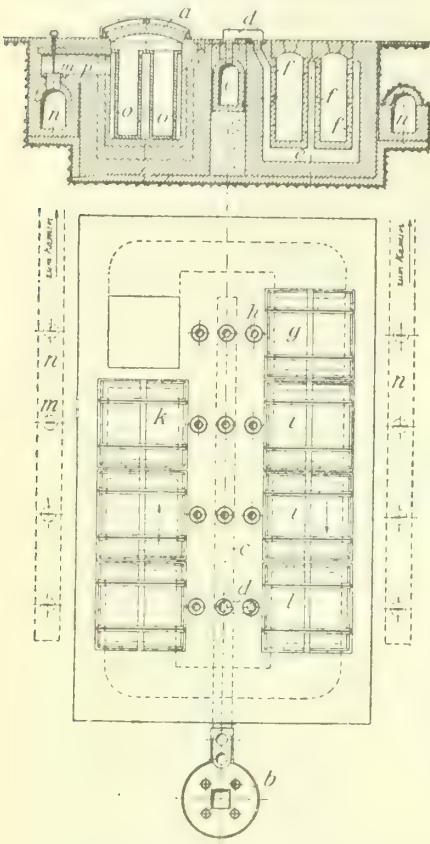


Abb. 228. MEISER-Ofen zum Brennen von Elektroden.

(Silicium, Aluminium, Calcium) enthält. Nach dem *A. P.* 702758 werden die zu graphitierenden Kohlenkörper parallel zu einander, aber senkrecht zur Längsachse des Ofens in ein ziemlich schlecht leitendes Material, zerkleinerten Koks, eingebettet (Abb. 229). Im Anfang verbraucht der Ofen 1400 Ampère bei 200 Volt Spannung; die Stromstärke steigt in dem Maße, wie infolge der Graphitbildung der Widerstand sinkt; der Prozeß ist nach etwa 24 Stunden zu Ende, wenn die Spannung auf etwa 60 Volt gesunken und die Stromstärke auf 9000 Ampère gestiegen ist.

Das GIRARD-STREETSche Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Kohlenbürsten; je nach dem Grad der Graphitierung hat man es in der Hand, härtere und schlechter leitende oder weichere, besser leitende Kohlen zu fabrizieren.

Das ACHESON-Verfahren ist besonders für die Herstellung von Elektroden wichtig. Diese bewähren sich vorzüglich bei der Alkalichloridelektrolyse, bei der elektrolitischen Gewinnung von Kupfer, Zink, Nickel aus Chloridlösungen, wobei sie die 4–7fache Lebensdauer gewöhnlicher Kohlen aufweisen; in stark oxydierenden Elektrolyten (Chloraterzeugung, Abscheidung von Metallen aus Sulfatlösungen) halten

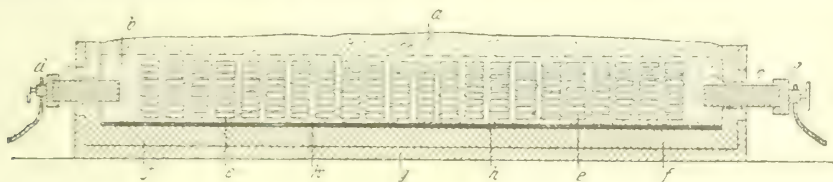


Abb. 229. Elektrischer Ofen nach ACHESON (*A. P.* 702758, *D. R. P.* 133592) zur Graphitierung von Elektroden.

<i>a</i> Koks-Sandgemisch	<i>d</i> Polklemmen	<i>g</i> Gewöhnliches Mauerwerk
<i>b</i> Koksgrües	<i>e</i> Zu graphitierende Elektroden	<i>h</i> 2,5 cm dicke Carborundschielte
<i>c</i> Kohlenelektroden zur Zuführung des Stromes	<i>f</i> Feuerfestes Ofenfutter	

sie sich weniger gut. Das einzige Hindernis ihrer allgemeinen Anwendung ist der hohe Preis (*St. u. E.* 32, 1857 [1912]).

f) Fertigstellung. Die aus den Öfen genommenen „gebrannten“ Kohlen müssen sortiert werden, da immer ein gewisser Prozentsatz fehlerhafter Stücke sich darunter befindet. Häufig auftretende Fehler sind: 1. Verkrümmung oder Verziehung; 2. Querrisse; 3. Längsrisse; 4. Flecken. Fehler der ersten und zweiten Art machen die Kohlenkörper meist zum Ausschuß; feine Längsrisse sind bei Lichtkohlen belanglos, überhaupt bei größeren Stücken kaum ganz zu vermeiden; glänzende Flecken, von Teerkoks herrührend, deuten auf ungleichartige Beschaffenheit der Masse.

1. Die *Lichtkohlen* erfordern zu ihrer Fertigstellung noch eine ganze Reihe von Manipulationen. Außer dem bereits erwähnten Sortieren, welches bei Lichtkohlen mittels eigener Maschinen durchgeführt wird, ist noch das Abschneiden der Kohlenstäbe auf die gewünschte Länge, das Abschleifen der Basis und Zuschleifen der Spitze vorzunehmen. Die beiden letztgenannten Prozeduren werden entweder von Hand aus auf Schmirgel- oder Carborundscheiben oder auf automatisch arbeitenden Spitzmaschinen durchgeführt. Manche Fabriken ziehen es vor, die Lichtkohlen im ungebrannten Zustand abzuschneiden und zu spitzen. Bei Dochkohlen (s. o.) folgt nun das Einpressen des Dochtes entweder mit Spindelpressen für Handbetrieb oder mit automatisch arbeitenden Spezialmaschinen. In manchen Fällen werden, um den Widerstand langer, dünner Stäbe herabzusetzen, noch feine Metalldrähte aus Kupfer, Messing oder Zink in die Kohlen eingezogen, u. zw. entweder in den Dochtkanal oder in eine zweite feine Bohrung der Kohle (*GEBR. SIEMENS, D. R. P.* 169547,

181763, 185498, 190798; PLANIAWERKE, *D. R. P.* 181016; KÖRTING & MATTHIESEN, *D. R. P.* 170875). Auch hierzu hat man eigene Maschinen (HENRION, *D. P. a.* 65207 [1914]).

Dem gleichen Zweck wie die Metalladern dient die Verkupferung der Kohlen, die sich galvanisch leicht ausführen läßt, übrigens nur wenig (bei Scheinwerferkohlen) in Gebrauch ist. Endlich findet bei manchen Lichtkohlen eine Imprägnierung mit Salzlösungen statt (s. Tabelle 2).

In der folgenden Übersicht sind die gebräuchlichsten Arten von Lichtbogenkohlen zusammengestellt (s. Elektrische Beleuchtung):

I. Reinkohlen (s. auch Tabelle 1).

1. Dochkohlen für Gleichstrom. Beste Sorte aus Ruß, mindere Sorten aus Retortenkohle oder Petrolkoks.

2. Homogenkohlen für Gleichstrom. Ebenso.

3. Dochkohlen für Wechselstrom. Ebenso.

4. Homogenkohlen für Dauerbrandlampen. Reine Rußkohle, scharf gebrannt.

5. Scheinwerferkohlen. Obere positive Kohle bisweilen mit sternförmigem Querschnitt und gewöhnlichem Docht; untere Kohle reich an Graphit oder mit einem stark verkupferten, stabförmigen Einsatz.

II. Mineralisierte Kohlen (s. auch Tabelle 2).

1. Kohlen vom BREMER-Typus. Mineralsubstanz im eigentlichen Kohlenkörper verteilt; gewöhnlicher Docht; für V-förmig nach abwärts gerichtete Kohlen.

2. Flammbogenkohlen. Eigentlicher Kohlenkörper aus Reinkohle; Mineralsubstanz im Docht; Querschnitt des letzteren relativ klein; für V-förmig nach abwärts gerichtete Kohlen.

3. Kohlen vom BLONDEL-Typus. Dreizonige Kohlen, äußerer Mantel reine Kohle, Mittelschicht und Docht mineralisiert; für übereinanderstehende Kohlen, die positive unten.

4. Kohlen vom Albatypus. Mantel aus Reinkohle; der Docht mineralisiert, von relativ großem Querschnitt; sonst wie BLONDEL-Kohlen.

5. Metalladernkohlen. Wie 2, nur mit einem eingezogenen dünnen Metalldraht.

6. Kohlen vom Flamecotypus. Homogen, Mineralsubstanz im Kohlenkörper verteilt. Für Lampen mit eingeschlossenem Lichtbogen.

III. Lichtbogenkohlen für elektrische Schweißung. Homogen, meist Reinkohlen, seltener ein Magnetitzusatz.

Über die gebräuchlichen Dimensionen der Lichtkohlen gibt die Tabelle 3 Aufschluß.

2. Die Elektroden (Abb. 230) sind nach Beseitigung des Ausschusses, der neuerdings vermahlen wird, in der Regel fertige Handelsware. In manchen Fällen

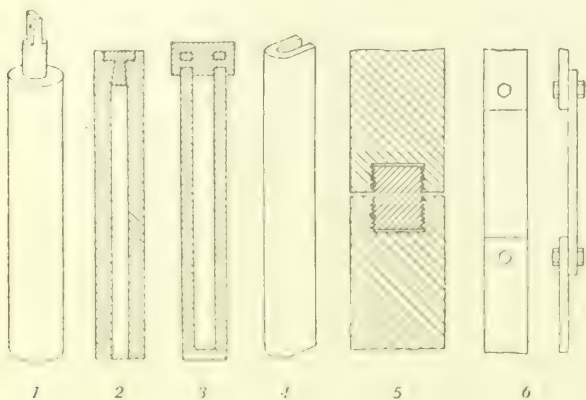


Abb. 230. Formen von Elektroden.

- 1 Elektrode für Elektrolyse der Alkalichloride
- 2 " der PLANIAWERKE mit Metallanguß (1912)
- 3 " nach BENEÓ " " (1908)
- 4 " für elektrische Flammöfen
- 5 Elektrodenverbindung der PLANIAWERKE (*D. R. P.* 247355) mit Kohlennippel
- 6 Elektrodenverbindung der SOC. LE CARBONE mit Ebonitschrauben

sind noch weitere Ergänzungsarbeiten nötig, die häufig aber erst an der Stätte des Verbrauches ausgeführt werden; dahin gehören: Anbringung von Metallansätzen oder Metallangüssen zum Zweck der Stromzuführung (*D. R. P.* 245629); weiter die Zusammensetzung größerer Kohlenkörper aus mehreren Stücken, wie es besonders bei elektrographitischen Kohlen nötig ist, die nicht in sehr großen Dimensionen hergestellt werden können; die Verbindung erfolgt entweder derart, daß die einzelnen Stücke mit Gewinden bzw. Muttergewinden versehen und direkt miteinander verschraubt werden (*D. R. P.* 247355), oder dadurch, daß die plattenförmigen Stücke gelocht und mit Ebonitschrauben verbunden werden (*SOC. LE CARBONE*), oder dadurch, daß die mit Nut und Feder versehenen Platten aneinandergefügt und in Rahmen von chemisch indifferentem Material (Glas, Ebonit) eingesetzt werden; endlich gehört hierher die Anbringung von Überzügen besonders zu dem Zweck, der allzurachen Oxydation der Kohle in den elektrischen Öfen vorzubeugen; da Überzüge nur schwer festhaften, werden sie entweder aufgeschmolzen oder mittels geradliniger oder schraubenförmiger Nuten befestigt oder endlich in die noch weiche Kohle vor dem Brennen eingewalzt oder eingepreßt (*Ö. P. a.* A 1439 [1913]). Je nach dem Zweck der Elektrode kann der Überzug aus Calciumcarbid, Carborund, Aluminiumoxyd, Magnesia, Kaolin, metallischem Eisen u. dgl. bestehen.

3. Die Fertigstellung der *Batteriekohlen* beschränkt sich zumeist auf das Abschleifen von Unebenheiten und Paraffinierung oder Asphaltierung des die Klemme tragenden Kopfes. Der Zweck dieser Überzüge ist, das capillare Emporsteigen der Salze und die dadurch bewirkte Korrosion der Klemmen zu verhindern.

4. *Dynamobürsten* und *Mikrophonkohlen* werden, da sie genau dimensioniert sein müssen, mit Hilfe von Schablonen auf feinen Schmirgelscheiben abgeschliffen und manchmal auf Schieferplatten poliert, wobei graphit-haltige Kohlen einen schönen Glanz erhalten. Schleifkontakte werden auch häufig

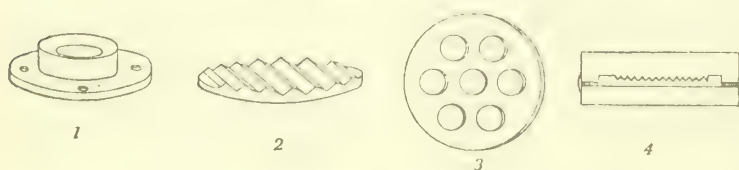


Abb. 231. 1–3 Mikrophonkohlen; 4 Blitzschutzkohle.

verkupfert (Abb. 231 und 232).

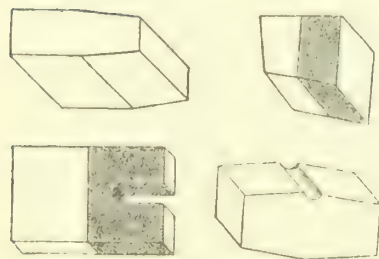


Abb. 232. Dynamobürsten (Schleifkontakte).

5. *Kohlenwiderstände* in Stab- oder Röhrenform werden ähnlich wie Lichtkohlen fertiggestellt; man benutzt aber sowohl für Mikrophone wie für elektrische Heizapparate auch Kohle in Gries- oder Körnerform. Ein derartiges Material aus einem Gemisch von Kohle, Carborund und Kaolin war unter dem Namen *Kryptol* eine Zeitlang für elektrische Widerstandsöfen zum Haus- und Laboratoriumsgebrauch in Verwendung.

Die Qualität der fertigen Kohlenkörper hängt naturgemäß von der Güte der verwendeten Rohmaterialien, der Sorgfalt der Fabrikation und besonders der Dauer und Stärke des Glühens ab. Je nach der Verwendungsart wird auf die eine oder andere Eigenschaft des fertigen Fabrikats besonderes Gewicht zu legen sein. In der Tabelle 4 sind zahlenmäßige Daten über Aschengehalt und einige physikalische Eigenschaften elektrischer Kohlen enthalten.

Tabelle 4.

Art der Kohlenkörper	Asche in %	Chemische Bestandteile der Asche	Spez. Gew. bei ca. 200	Porosität (Porenvolumen in % des Gesamtvolumens)	Härte in Mohs'schen Graden	Widerstand in Ohm pro 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt
Lichtkohlen aus reinem Ruß	0,2–0,3	Eisen, Spuren Silicium und Aluminium	1,5–1,6	8–20	5	70–80
Lichtkohlen aus Petrolkoks	0,3–0,6	Ebenso	1,7	14–20	4	50–70
Kohlen aus Anthrazit	2–4	Viel Eisen, Silicium, Aluminium, Calcium, auch Alkalien	1,7	14–25	über 5	70–100
Glasharte Elektrode nach RUDOLPHS	1–2	Ebenso	1,7	5–15	über 6	70
Elektrographitierte Kohle nach ACHESON	0,5–1	—	1,7–1,9	9–20	1–2	8–12
Ceylongraphit, gesägt	1,5–6	Tonartige Substanz	1,9–2,1	—	1	2–8
Retortenkohle, gesägt	0,2–1,4	Teilchen der Chamotte-retorten	1,8–2,3	—	4–5	50–80

Kunstkohlenfabriken. Ihre Zahl ist, wie bei einer Spezialindustrie nicht anders zu erwarten, nicht groß. Zu den bedeutendsten gehören: DR. A. LESSING, Nürnberg; C. CONRADTY, Nürnberg (die größte deutsche Fabrik); GEBR. SIEMENS, Charlottenburg; PLANIAWERKE, Ratibor; SCHIFF & CO., Schwechat bei Wien; RYLANDER & RUDOLPHS, Stockholm; F. HENRION, Nancy; SOC. ANON. LE CARBONE, Paris; Elektrodenfabrik der BRITISH ALUMINIUM CO., Greenock; ELECTRIC CARBON WORKS, Wrexham; NATIONAL CARBON CO. in New Jersey, ein Trust von 10 meist in den Staaten Ohio und Pennsylvanien gelegenen Fabriken; OTTAWA CARBON CO., Ottawa; INTERNATIONAL ACHESON-GRAPHITE CO., Niagara Falls.

Statistisches.

Herstellung von Lichtbogenkohlen in Deutschland.

a) Aus Reinkohle. b) Mit Leuchtzusätzen.

Jahr	Menge in t	Versteuert in t	Steuereinnahme ¹ in 1000 M.
1910	<i>a</i> 7795 <i>b</i> 2205	2896 989	1778 1015
1911	<i>a</i> 8104 <i>b</i> 2636	3026 1263	1817 1263
1912	<i>a</i> 8100 <i>b</i> 2924	2786 1438	1672 1438

Deutsche Ein- und Ausfuhr² von Bogenlichtkohlen.

	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.
Einfuhr . .	— ²	—	—	—	—	—	—	—	195	195	177	177
Ausfuhr . .	4981	5230	5297	5561	5902	6787	6346	8353	6739	9028	7051	9826

Das Hauptausfuhrland war Großbritannien.

¹ Die im Jahre 1909 eingeführte Leuchtmittelsteuer beträgt für Lichtkohlen aus Reinkohle 60 Pf., mit Leuchtzusätzen 1 M. pro kg. Die Besteuerung entspricht für Reinkohle aus Ruß ca. 57%, aus Koks aber 143% des Export-Verkaufspreises, während für Effektkohlen nur ca. 45% Steuer zu zahlen ist.

² Von 1912 sind in der Einfuhr Bogenlichtkohlen und Elektrodenkohlen zusammengefaßt.

Deutsche Ein- und Ausfuhr von Elektrodenkohlen und Waren aus formbarer Kohle.

	1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.	t	1000 M.
Einfuhr . .	458	275	330	219	504	273	482	353	605	333	808	444
Ausfuhr . .	3527	1058	3224	967	3454	1036	4008	1562	4392	1804	6064	2293

Das wichtigste Ausfuhrland war Norwegen.

Literatur: FRANCIS JIHL, The manufacture of carbons for electric lighting and other purposes. London 1899. — JULIUS ZELLNER, Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke. Berlin 1903, J. Springer. — Die Fortschritte der neuesten Zeit haben noch keine zusammenfassende Darstellung gefunden. Eine reichhaltige Zusammenstellung von Literaturangaben enthält ein anonymier Artikel in *St. u. E.* 32, 1857 [1912]. Zellner.

Elektrische Meßinstrumente. Zum Messen von Stromstärken dienen Ampèremeter. Zum Messen von Spannungen dienen Voltmeter, welche sich im Bau von den Ampèremetern durch ihren hohen inneren Widerstand unterscheiden; sie messen also in Wirklichkeit die Stromstärke, welche unter der Voraussetzung, daß der Widerstand des übrigen Stromkreises nur klein ist, der betreffenden Spannung proportional wird.

Literatur: MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Braunschweig 1914. — K. ARNDT, Handbuch der Physikalisch-Chemischen Technik, Stuttgart 1915. — OSTWALD-LUTHER, Physiko-Chemische Messungen. Leipzig 1910. — J. HERRMANN, Die elektrischen Meßinstrumente. Verlag Götschen. K. Arndt.

Elektrische Öfen s. Öfen, elektrische.

Elektroden heißen die Stromzuleitungen bei elektrochemischen Prozessen. Bei Gleichstromelektrolyse heißt die mit dem negativen Pol verbundene Zuleitung Kathode, die mit dem positiven Pol verbundene Zuleitung Anode. Diese Namen stammen von FARADAY. Nach der Verwendung sind folgende Elektrodenarten zu unterscheiden: 1. Elektroden für elektrothermische Zwecke (z. B. Carbidfabrikation), 2. für Schmelzelektrolyse und 3. Elektroden für die Zerlegung wässriger Lösungen, wobei man angreifbare Anoden (z. B. Kupferraffination) und „unangreifbare“ Anoden (z. B. für Alkalichloridelektrolyse) besonders zu besprechen hat.

1. Elektroden für elektrothermische Zwecke. Über ihre Herstellung s. Elektrische Kohlen (Bd. IV, 525).

Weil der Verbrauch an Elektrodenkohlen auf die Betriebskosten einen großen Einfluß hat, so muß man durch zweckmäßige Anordnung und Überwachung des Ofens den Abbrand möglichst einschränken. Sehr wichtig ist hierbei auch die Art, in welcher der sehr starke Strom der Kohlenelektrode möglichst gleichmäßig und ohne großen Übergangswiderstand zugeführt wird. Man unterscheidet Kopffassungen, bei denen die Elektroden mit Stromzuführungskabeln fest verbunden werden, und andere Fassungen, deren Klemmbacken nur gegen die Seitenflächen der Elektroden gepreßt werden, so daß man diese durchschieben kann. Die erste Art ist bei Carbidöfen, die zweite bei Elektrostahlöfen im Gebrauch. Die Fassungen werden zumeist aus Schmiedeeisen oder Gußstahl, ihre stromführenden Teile aus Kupfer oder Bronze gefertigt; die Berührungsläche soll im allgemeinen nicht stärker als mit 5 Amp/qcm belastet werden. Wenn man die Elektroden bis auf etwa $\frac{1}{2}$ m Länge aufbrauchen will, so muß man die Klemmbacken mit Wasserkühlung versehen. Um Abfall zu vermeiden, setzt man an die Stümpfe frische Elektroden mittels schrauben- oder keilförmiger Verbindungsstücke an.

Literatur s. auch Elektrische Kohlen, sowie die viele Literaturangaben enthaltende Arbeit: Die Elektrodenfassungen bei Elektroöfen, *St. u. E.* 33, 472, 555 [1913].

2. Elektroden für Schmelzelektrolyse. Bei der Gewinnung von Aluminium (Bd. I, 277) aus geschmolzenem, mit Tonerde gesättigtem Kryolith benutzt man als Anode kurze dicke Kohleelektroden, welche in gleicher Weise wie die unter 1 genannten hergestellt sind. Sie werden bei der Elektrolyse, abgesehen von ihrem Angriff durch den Luftsauerstoff, allmählich aufgezehrt. Auf Reinheit der Kohle ist besonderer Wert zu legen. Auch bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chloriden, z. B. bei der Magnesiumgewinnung, kommt allein Kohle als Anodenmaterial in Betracht. Bei der Natriumgewinnung hingegen, wo geschmolzenes Ätznatron elektrolysiert wird, besteht die Anode am besten aus Nickel, welches

sich gegen den an ihr entwickelten Sauerstoff passiv verhält. Als Kathode benutzt man zumeist Eisen; bei der Aluminiumgewinnung ist das die Kathode bildende eiserne Badgefäß mit Kohle ausgekleidet, weil sonst das abgeschiedene Aluminium Eisen aufnehmen würde. Wenn man geschmolzenes Blei als Kathode verwendet, so erhält man durch die Elektrolyse Bleilegierungen, wie z. B. bei der Kochsalzelektrolyse nach ACKER (Bd. III, 435).

3. Elektroden für wässrige Lösungen. Bei der elektrolytischen Metallraffination pflegt man als Anoden Platten aus dem unreinen Metall, als Kathoden dünne Bleche aus dem gereinigten Metall zu nehmen. Bei der Zinkraffination muß man jedoch unlösliche Anoden verwenden; hier waren SIEMENS & HALSKE genötigt, für die als Elektrolyt gewählte Zinksulfatlösung besondere Anoden aus Bleisuperoxyd (*D. R. P.* 140317 und 206329) oder noch besser aus Mangansuperoxyd (*D. R. P.* 221130 und 279192) herzustellen, weil Kohleanoden aufgezehrt würden. Bei der Chloralkalielektrolyse (Bd. III, 406) benutzt man als Anodenmaterial meist Kohle, u. zw. am liebsten ACHESON-Graphit, weil er sich leicht bearbeiten läßt und am langsamsten angegriffen wird. Bei mäßiger Stromdichte, z. B. beim Aussiger „Glockenverfahren“ (Bd. III, 428) halten diese Graphitelektroden eine ganze Reihe von Jahren. *Griesheim* hat hingegen bei seinem Diaphragmenverfahren (Bd. III, 470) die Kohleplatten durch Stäbe aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd (Magnetit) ersetzt, weil bei stärker beanspruchter Kohle das an ihr entwickelte Chlor erheblich durch Kohlensäure verunreinigt wird, was die weitere Verarbeitung stört. Die Magnetitelektroden liefern freilich reines Chlorgas, bringen aber Eisenchlorid in den Elektrolyten und erhöhen wegen ihrer schlechteren Leitfähigkeit die Badspannung. Über ihre Herstellung s. Eisenverbindungen (Bd. IV, 491).

Für die Chloratgewinnung wird meist Platin als Anodenmaterial genommen werden. Um an diesem kostbaren Stoff möglichst zu sparen, verwendet man ihn in Form dünnster Folie oder feiner Drähte. Bei günstigster Anordnung darf man das Gramm Platin mit 10 Ampère belasten. Ein Iridiumgehalt erhöht die Festigkeit des Platins wesentlich. Weitmaschiges Platindrahtnetz wird in den Bleichelektrolyseuren (Bd. III, 457) nach SIEMENS-KELLNER als doppelpolige Elektrode verwendet, während HAAS und OETTEL der Billigkeit halber Kohlenelektroden einbauen.

Als Kathodenmaterial wird bei alkalischen Katholyten fast immer Eisen verwendet. Bei den *Griesheim*-Zellen bildet die Kathode gleichzeitig das Badgefäß. Bei der SIEMENS-BILLITER-Zelle besteht die wagrechte Kathode aus einem starken Eisendrahtnetz, auf welchem das Asbestdiaphragma ruht. In anderen Fällen, z. B. bei der Permanganatgewinnung, der Wasserzersetzung u. s. w. benutzt man zu Elektroden außer Eisen auch Kupfer, vernickeltes Eisen u. s. w. in den verschiedensten Gestalten.

Folgende allgemeine Gesichtspunkte sind bei der Bewertung der verschiedenen Elektrodenmaterialien zu beachten:

1. möglichst große chemische Widerstandsfähigkeit, 2. genügende mechanische Widerstandsfähigkeit, 3. möglichst gute Leitfähigkeit, 4. bequemes Einbauen. 5. Wohlfeilheit. Was den Einbau der Elektroden in die Zelle anlangt, so macht es bei Kohle mehr Schwierigkeiten, den Anschluß an die Stromschienen zu sichern, als bei metallischen Elektroden; wegen der mäßigen Festigkeit darf man bei Kohle die Anschlußschrauben nicht zu scharf anziehen. Bei Platinelektroden schmilzt man der Ersparnis halber die Drahtenden in Glasröhren ein, nachdem man als Zuleitungen Kupferdrähte autogen angeschweißt hat. Einen gasdichten Abschluß erzielt man, indem man die Elektroden mit einem geeigneten Kitt in der sie tragenden Platte eindichtet.

In einigen Fällen, z. B. wenn zur elektrolytischen Bildung des gewünschten Körpers ein bestimmtes Elektrodenpotential notwendig ist, wählt man Material und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden unter diesem Gesichtspunkt aus; so muß man z. B. für die Gewinnung von Persalzen als Anode blankes Platin verwenden,

weil dieses eine besonders hohe anodische Überspannung aufweist. In allen Fällen, dagegen, wo dieser Punkt nicht maßgebend ist, würde ein Material, das erhebliche kathodische oder anodische Überspannung besitzt, wegen der unnötig hohen Badspannung eine Energieverschwendung bedeuten.

Literatur: J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Halle 1909–1911; Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden. Halle 1912. — W. EBERT und H. NUSSBAUM, Hypochlorite und elektrische Bleiche. 1. Teil. Halle 1910. *K. Arndt.*

Elektrokolloidale Metalle (LABORAT. CLIN, COMAR & CIE., Paris) werden nach Angaben der Fabrikanten gewonnen durch Zerstäubung mittels des elektrischen Lichtbogens und als „stabilisiert“ bezeichnet, d. h. „durch Mischung mit einem natürlichen Kolloid von gleichem elektrischen Zeichen (Gummi arabicum) widerstandsfähig gegen die präcipitierende Wirkung der Elektrolyten gemacht“.

Im Handel als injektionsfertige sterile Lösungen von Electrargol (*Ag*), Electrauröl (*Au*), Electroplatinol (*Pt*), Electropalladiol (*Pd*), „Electr-Hg“, Electromercurol (*Hg*). Auch entsprechende Verbindungen von *Se*, *Ir*, *Cu*, *Fe*, *Va-Se* wurden hergestellt.

Neuerdings (1914) kommt auch ein deutsches Electrocollargol (*Heyden*) in den Handel. Auch das Fulmargin (s. d.) ist ein analoges Präparat. *Zernik.*

Elektrolyse ist die Zersetzung von Elektrolyten durch den elektrischen Strom. Oft erleiden die an den Elektroden durch den Strom entladenen Ionen weitere Umwandlungen, z. B. bilden bei der Chloralkalielektrolyse (Bd. III, 406) die an der Anode entladenen Chlorteilchen mit den aus dem Kathodenraum herzuwandernden Hydroxylionen Hypochlorit. Man unterscheidet in solchen Fällen primäre und sekundäre Produkte der Elektrolyse. Es ist nicht immer leicht, die primären Produkte festzustellen, weil die Vorgänge an den Elektroden häufig verwickelter sind, als es auf den ersten Blick scheint. Die quantitative Seite der Elektrolyse wird durch das FARADAYSche Gesetz geregelt.

Literatur: F. FÖRSTER, Elektrochemie wässriger Lösungen. Leipzig 1915. — R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905, 06. — R. LORENZ und F. KAUFLE, Elektrochemie geschmolzener Salze. Leipzig 1906. — M. LEBLANC, Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1914. *K. Arndt.*

Elektrolyte sind gemäß der Ionentheorie Stoffe, welche mehr oder minder in Ionen dissoziiert sind. Starke Elektrolyte, z. B. Kaliumhydroxyd, sind schon in mäßig verdünnter Lösung weitgehend, schwache Elektrolyte, z. B. Essigsäure, nur wenig in Ionen zerfallen. Der Grad der elektrolytischen Spaltung hängt aber auch sehr wesentlich von dem Lösungsmittel ab (s. Dissoziation, Bd. IV, 46). Weil allein die Ionen den elektrischen Strom durch den Elektrolyten tragen, so sind die starken Elektrolyte gute, die schwachen dagegen ziemlich schlechte Leiter. Man nennt die Elektrolyte auch Leiter zweiter Klasse zum Unterschied von den Leitern erster Klasse, bei denen die „metallische“ Leitung nicht durch Ionen, sondern durch Elektronen besorgt wird.

Literatur s. Elektrolyse.

K. Arndt.

Elektromotorische Kraft, abgekürzt EMK, ist die Spannung in Volt, welche ein galvanisches Element gibt, wenn es durch einen überaus großen Widerstand geschlossen ist.

Die EMK hängt mit der Wärmetönung des stromliefernden Vorgangs (chemische Umsetzung, Konzentrationsänderung) gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik durch die Gleichung zusammen:

$$E - U = T \frac{dF}{dT},$$

worin E die Spannung, U die Wärmetönung (bezogen auf 1 Grammäquivalent und ungerechnet auf elektrisches Maß), T die absolute Temperatur, $\frac{dF}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten des Elements bedeutet.

Die Klemmenspannung eines arbeitenden galvanischen Elements ist kleiner als die EMK, weil ein Teil der Spannung durch den inneren Widerstand des Elements aufgezehrt wird. Bei starker Stromentnahme wird die Spannung infolge Polarisation (s. d.) geschwächt.

Literatur: W. NERNST, Theoretische Chemie. Stuttgart 1913. — M. LEBLANC, Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1914. *K. Arndt.*

Elektronen. HELMHOLTZ erklärte das FARADAYSche Gesetz dadurch, daß die Elektrizität aus Atomen besteht; STONEY gab diesen den Namen Elektronen. Die Erforschung der Kathodenstrahlen lieferte Mittel, das nicht weiter teilbare Elementarquantum der Elektrizität zu berechnen; man fand seine „Masse“ rund 2000mal kleiner als die des Wasserstoffatoms. Nach jener zweckmäßigen Auffassung ist z. B. das Wasserstoffion die Verbindung eines Wasserstoffatoms mit einem positiven Elektron. Während in Elektrolyten bei Stromdurchgang die positiven und die negativen Elektronen mitsamt ihren stofflichen Trägern wandern, besteht die metallische Leitung in einer Bewegung freier negativer Elektronen. Beim Erhitzen oder beim Bestrahlen mit kleinwelligem Licht senden die Metalle freie negative Elektronen aus, während die positiven Elektronen gebunden sind. Auf Grund der Elektronentheorie erklärt man auch die thermoelektrischen Erscheinungen.

Literatur: W. WIEN, Über Elektronen. Leipzig 1909. – MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Bd. IV. Braunschweig 1914. K. Arndt.

Elektrothermie ist das Gebiet der technischen Elektrochemie, in welchem der elektrische Strom lediglich als Wärmequelle dient, um sehr hohe Temperaturen zu erreichen. Hierher gehört z. B. die Gewinnung von Calciumcarbid (Bd. III, 177), von Ferrosilicium (s. Silicide), Carborundum (Bd. III, 281) und Elektro Stahl (s. Eisen), aber nicht z. B. die Erzeugung von Aluminium durch Schmelzelektrolyse.

K. Arndt.

Elektrum. Legierung des Altertums mit 3 T. Gold und 1 T. Silber, diente zur Herstellung von Kunstgegenständen, s. auch Neusilber.

Oberhoffer.

Elemente, galvanische s. Galvanische Elemente.

Elemi s. Bd. II, 159.

Elevatoren s. Transportvorrichtungen.

Elfenbeinschwarz s. Kohlenstoff.

Ellagsäure s. Farbstoffe, pflanzliche.

Elsässer Grün (FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE) entspricht Chlorin (*Durand*) (Bd. III, 479); die Marke J ist gleich Dampfgrün G (*BASF*) (Bd. III, 652).

Ristenpart.

Emaille, Email, Schmelz, Schmelzglas, ist ein leichtflüssiger, meist undurchsichtiger, seltener durchsichtiger, gefärbter oder ungefärbter Glasfluß, der entweder als Schutz- oder als Dekorationsmittel zum Überziehen von Glas, Porzellan oder Metallen, insbesondere Eisenblech, verwendet wird. Wie Glas enthält Emaille der Hauptsache nach die Silicate des Natriums, Kaliums, Calciums, Aluminiums u. s. w., außerdem noch Borate und Fluoride obiger Metalle, ferner auch teilweise ungebundene, nur suspendierte Oxyde, wie Zinn-, Antimon-, Zirkon-, Eisenoxyd u. s. w. Spezielle Glassorten gleichen der Emaille noch mehr, so Milchglas, das gleichfalls Fluoride und Zinnoxid enthält, und Rubinglas, das stark borsäurehaltig ist. Den Bleigläsern schließen sich eng die bleihaltigen Emailleflüsse an.

Von den **Bestandteilen** der Emaille nennt man Borsäure, Bleioxid, Kali und Natron Flußmittel, weil sie bei relativ niedriger Temperatur leichtflüssige Verbindungen liefern, die beiden ersten Substanzen auch Aufschmelzmittel. Die übrigen Oxyde gelten nebst der Kieselsäure als Emaillebildner, die man weiterhin als deckende bzw. färbende (Tonerde, Zinn-, Antimon-, Zirkonoxyd, Titansäure, Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Chrom- etc. -oxyd, Fluß- und Phosphorsäure) und nicht deckende bzw. nicht färbende unterscheidet. Ferner braucht man zur Herstellung der Emaille noch Oxydationsstoffe, wie Mennige, Braunstein und Salpeter, welche Kohletheilchen zu Kohlensäure, Eisenoxydul zu Eisenoxyd u. s. w. oxydieren.

Ausgangsmaterialien, welche die genannten Bestandteile zum Teil schon vereinigt enthalten, sind hauptsächlich: Feldspat, Quarz, Ton, Soda, Borax und Borsäure, Mennige und Bleioxyd, Flußspat, Kryolith und Kieselfluornatrium, Knochenasche, Salpeter und Braunstein u. v. a., weniger wichtige Verbindungen.

Feldspat ist das wichtigste Material für Herstellung der Emaile. Am besten verwendet man norwegischen (Orthoklas), der ca. 66% SiO_2 , 19% Al_2O_3 , 11% K_2O und 3,3% Na_2O neben Spuren von Calcium-, Magnesium- und Eisenoxyd sowie Wasser enthält. Der Kieselsäuregehalt derselben erhöht Härte und Säurebeständigkeit der Emaile und setzt ihren Ausdehnungskoeffizienten herab, während der Gehalt an Tonerde die Deckkraft verstärkt, der an Alkalien sie leichter flüssig und billiger macht.

Quarz, welcher mindestens 99,8% Kieselsäure enthalten soll, zeigt die vorstehend geschilderten Wirkungen. Er wird häufig, besonders zur Herstellung von Grundglasuren (s. u.), durch feinkörnigen oder gemahlenen Sand ersetzt, weil diese dann beim Erhitzen besser halten. Man verwendet ferner gemahlenen Flintstein und Geiserit (gemahlenen Sand aus der Taunusgegend).

Ton wird — in Form von Kaolin — nur zum geringen Teil mit den übrigen Bestandteilen der Emaile zusammen verschmolzen, in der Hauptmenge aber erst als Zusatz beim Mahlen der Emaile beigemischt. Er macht vermöge seiner Plastizität die Emaile auftragsfähig. Er soll hochplastisch sein, ohne aber diese Eigenschaft organischen Bestandteilen (Humusstoffen) zu verdanken; denn letztere machen ihn zum Emaillieren ungeeignet. Ein etwaiger Eisengehalt schadet nur dann nichts, wenn es sich um Herstellung dunkler, farbiger Glasuren handelt, muß aber für weiße und helle Glasuren möglichst gering sein. Quarzkörner und Glimmerstückchen darf der Ton nicht enthalten.

Soda dient als Flußmittel. Sie darf nicht in zu großen Mengen gegeben werden, kann jedoch bis zu einem gewissen Prozentsatz den teureren Borax ersetzen. Für den Zweck des Emaillierens wird calcinierte, eisenfreie, feingemahlene Soda, sog. Emailliersoda, benutzt.

An ihrer Stelle kann auch Pottasche verwendet werden, jedoch ist ihre Anwendung nur selten, weil sie, ohne besondere Vorzüge zu haben, teurer ist und an der Luft leicht zerfließt. Nur zur Erzielung himmelblauer Emailen bietet sie einen Vorteil gegenüber der Soda, die mehr eine rötlich-blaue Emaile ergibt.

Borsäure und Borax sind Aufschmelz- und Flußmittel; sie setzen den Schmelzpunkt der Emaile herab und verleihen ihr die Eigenschaft, glatt auf Eisen aufzuschmelzen. In dieser Beziehung können sie nicht durch Alkalien ersetzt werden. Letztere würden wohl den Schmelzpunkt eines gewöhnlichen Glases genügend erniedrigen und es leichtflüssig machen; doch würde dieser Glasfluß das Eisen nicht glatt überziehen, sondern Risse bilden und glanzlos sein. Borverbindungen entschlacken das Eisen, wodurch die Grundglasuren glatt aufschmelzen. Der Borax kommt in Krystallen, granuliert, fein gemahlen oder calciniert gemahlen zur Verwendung, am häufigsten als gemahlener Krystallborax, Borsäure in Schuppen oder gemahlen. Beide Chemikalien müssen möglichst rein sein.

Mennige, Bleiglätte und Bleicarbonat sind Aufschmelz- und Flußmittel, erstere, die am häufigsten verwendet wird, auch Oxydationsmittel.

Flußspat, Kryolith und Kieselfluornatrium bewirken durch ihren Fluorgehalt starke Weißtrübung. Ersterer hat die geringste Wirkung und wird in Emailen mehr wegen seiner angeblichen Flußwirkung, die aber sicher relativ unerheblich ist, verwendet. Da nun außerdem Kalksalze die Haltbarkeit der Emailen schädigen, so kommt es, daß Flußspat nur in geringen Mengen gegeben wird. Kryolith ist

dagegen sehr wichtig. Er kommt als echt grönländischer und künstlicher zur Verwendung. Ein anderes Kunstprodukt, Chiolith, besteht aus 40% Fluornatrium und 60% Fluoraluminium und soll noch geeigneter als Kryolith sein, weil er eine größere Deckkraft als dieser hat. Schließlich wird auch Fluoraluminium allein verwendet (*D. R. P.* 106897). In neuerer Zeit wird Kryolith mit großem Erfolg durch Kieselfluornatrium, ein Nebenprodukt der Superphosphatfabriken (s. Düngemittel, Bd. IV, 223) ersetzt. Es wird in einwandfreier Qualität von der Vereinigung der Kieselfluornatriumproduzenten auf den Markt gebracht, ist um die Hälfte billiger als Kryolith und gibt dichtere Glasuren, die zudem weniger blind werden (s. unter Weißglasur für Blech). Worauf die deckende Wirkung des Fluors beruht, ist noch nicht aufgeklärt. Beim Schmelzen von Deckglasuren entweichen beträchtliche Mengen (ca. 12%) von ihm (MEYER und HAVAS, *Ch. Ztg.* 1908, 730, 893).

Knochenasche wird hie und da zur Erzielung von Weißtrübung verwendet, desgleichen Natrium- und Bariumphosphat (s. unter Grundglasur für Blech).

Kalkspat, der in der Glasindustrie so umfangreiche Verwendung findet, ist ohne Bedeutung für die Emaillfabrikation, da er gleich dem Flußspat die Haltbarkeit der Emaill beeinträchtigt.

Zinn- und Antimonoxyd sind weiße Farbkörper, auf die unter Weißglasur (S. 548) genauer eingegangen wird.

Salpeter ist ein Fluß- und Oxydationsmittel. Er wird fein gemahlen und möglichst rein, in der Hauptsache als Natronsalpeter, seltener als Kalisalpeter, in kleinen Mengen zur Emaillbereitung verwendet.

Braunstein ist ein violett färbendes Oxydationsmittel, das zusammen mit Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Braunstein zur Grundglasur, und im Verein mit den genannten Oxyden und Eisenoxyd zur Herstellung schwarzer Glasuren gegeben wird.

Magnesiumcarbonat wird bis zu 1% manchmal zu Glasuren beim Vermahlen der Komponenten gegeben. Sie schränkt das Reißen der Glasuren beim Trocknen ein.

Die Emaillerezepte sind so reichhaltig, daß noch eine ganze Anzahl Materialien zu besprechen wäre; doch soll das, was noch einigermaßen von Bedeutung ist, im speziellen Teil erwähnt werden.

Die **Emaillbereitung** geht folgendermaßen vor sich. Die fein gepulverten Materialien werden gemischt und in einem Flammofen zusammengeschmolzen. Hierbei tritt die Verbindung der Bestandteile ein. Flüchtige Verbindungen wie Kohlensäure und Salpetersäure, letztere unter Zersetzung, sowie ein Teil des Fluors werden ausgetrieben. Mennige und Braunstein äußern ihre Oxydationswirkung. Dann läßt man den Schmelzfluß durch Öffnen eines Stichloches in Wasser laufen, um ihn zu granulieren. Diese granulierte Emaill wird darauf mit ca. 40% Wasser auf Trommelmühlen, seltener auf Steinmühlen, fein gemahlen. Auf der Mühle werden noch 6–10% plastischer Ton zugesetzt, der die Trennung von Wasser und Mahlgut erschwert. Diese Trennung wird außerdem noch erschwert durch die Zugabe kleiner Mengen wasserlöslicher Salze, Soda, Borax, Bittersalz, Salmiak u. dgl., die man in möglichst konz. Lösung zufügt. Durch die Verdünnung, die letztere durch das Mahlwasser erfährt, wird ein Zusammenziehen der ganzen Masse bewirkt, das man das „Stellen der Emaill“ nennt. Bei der Fabrikation mancher farbigen Emaillen werden ferner die reinen Farbkörper, Zinnoxid, Eisenoxyd, sowie eigens präparierte Farbmischungen der verschiedensten Zusammensetzung mit zur Mühle gegeben. Diese Substanzen sitzen dann in der Hauptsache unverbunden in der Emaill und verleihen dieser ihre Eigenfarbe. Die richtiggestellte Emaill bildet einen dicken Brei.

Der *Emaillierprozeß* wird hauptsächlich so ausgeführt, daß man die betreffenden eisernen Gegenstände in den Emaillbrei eintaucht und ihn durch Abschwanken gleichmäßig auf ersteren verteilt. Doch kann die Emaill auch mit einem Pinsel aufgestrichen, ferner trocken aufgesiebt und aufgespritzt werden. Dann läßt man die Feuchtigkeit an der Luft oder an einem warmen Ort verdunsten. Hierauf kommen die Gegenstände in eine auf 600–1200° erhitzte Schamotteumuffel. Hier verschmelzen die einzelnen Teilchen der Emaill miteinander zu einem fest auf dem eisernen Gegenstand haftenden Überzug. Dieser Aufschmelzprozeß dauert nur wenige Minuten. Er ist beendet, sobald der Überzug gleichmäßigen Glanz zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der Gegenstand aus dem Ofen genommen und erkalten gelassen.

Einteilung der Emaill. Man unterscheidet Blechemaill, Gußemaill und Spezialemaillen.

1. Blechemaill.

Die wichtigste Emaill ist die Blechemaill; die Blechemaillierwerke zählen zu den größten und bedeutendsten Fabriken. Die Erzeugung der ersten Blechemaillen bereitete große Schwierigkeiten. Es ist nämlich technisch nicht möglich, weiße und farbige Emailen einwandfrei direkt auf Blech zu bringen, weil die reduzierende Wirkung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs auf die Metalloxyde Blasenbildung hervorruft. Man muß deshalb das Eisen zunächst mit einer festhaftenden „Grundglasur“ versehen und erst auf dieser die eigentliche Emaill, die „Deckglasur“, anbringen.

Grundglasur für Blech.

Die richtige Grundglasur zu finden, gelang erst nach zahlreichen Mißerfolgen. Man verwendete zunächst eine starke kieselsäurehaltige Fritte (sog. Gußgrund), die aber nur schlechthaltende Glasuren ergab. Glatte Glasuren direkt auf Blech aufzuschmelzen, gelang nicht, weil sie stets abbrannten. Irgend ein findiger Praktiker, dessen Name leider der Nachwelt verloren ging, löste das Problem. Er färbte eine glatte Glasur mit kleinen Mengen von Kobalt-, Nickel-, Kupferoxyd und Braunstein und erhielt durch diesen Kunstgriff einen feuerbeständigen, dunklen Überzug, der sich als Grundglasur vorzüglich eignete. Mit der Einführung dieser durch kleine Oxydmengen dunkel gefärbten Grundglasur begann der Aufschwung der Blechemaillierung.

Über die eigentliche Wirkung der Oxyde herrscht noch nicht volle Klarheit. Es wird behauptet, sie verbanden sich mit dem Blech und steigerten so die Haftstärke der Emaill; dann sollen sie auch den Ausdehnungskoeffizienten der Glasur erhöhen. Nach EVER soll die wärmeabsorbierende Wirkung der Oxyde in Frage kommen, die sich beim Einbrennen in der Glasur lösen und sie so vor Überbrennen schützen. Verdienste in dieser Frage haben sich ferner TORTMANN erworben, welcher mutmaßt, daß das gelöste Kobaltoxydul zu Metall reduziert wird, während das entstehende Eisenoxyd von der Emaill gelöst werden soll, und HAVAS, der keine völlige Reduktion des Kobaltoxyduls, sondern nur die Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe annimmt (*Keram. R.* 1902, 25, 26 und BELA HAVAS, Dissertation, 16). Nach BERNDT (*Keram. R.* 14, Nr. 25) bildet sich beim Trocknen der Grundglasur Eisenoxydhydrat, das im Ofen beim Einbrennen in Eisenoxyduloxyd übergeht. Der freiwerdende Sauerstoff wird zur Oxydation des Kobaltoxyduloxyds verbraucht und kann sich deshalb nicht in Bläschenform zwischen Grundglasur und Blech festsetzen. Letzteres tritt also nur ein, wenn die Grundglasur keine Oxyde enthält. MENZEL (*Keram. R.* 1914, 262) ist schon vor BERNDT zu derselben Anschauung gelangt.

Im übrigen ist hervorzuheben, daß durch Zusatz größerer Mengen Oxyde weder die Haltbarkeit der Emaill verbessert noch ihr Ausdehnungskoeffizient erhöht wird.

Der Grund ist stets dunkel gefärbt, weil es keine Oxyde gibt, die sich völlig hell lösen, während andererseits ungelöste weiße Oxyde keine brauchbare Grundglasur ergeben; denn diese muß im schärfsten Feuer gebrannt werden, bei der keine weiße Farbe mehr steht. Ferner müßte man einen mindestens 10mal so großen Zusatz von weißen wie von dunklen Oxyden verwenden, wodurch die schon erwähnte Reduktionstätigkeit des Kohlenstoffs eintreten muß, während die kleinen Mengen dunkler Oxyde keine augenfälligen Reduktionserscheinungen zeitigen. Die Herstellung eines weißen Grundes ist noch immer ein ungelöstes Problem der Emaill-

technik. Wohl sind verschiedene Patente genommen worden, die sich mit diesem befassen; jedoch haben sie nur untergeordnete Bedeutung erlangt.

So wird durch *D. R. P.* 179997 ein Verfahren geschützt, nach welchem man statt einheitlicher, Calciumphosphat enthaltender Emailen Mischungen von Gläsern verwendet, welche einerseits Calciumverbindungen, andererseits Phosphorsäure enthalten, so daß erst durch das Zusammenschmelzen der Gläser während des Brennprozesses Calciumphosphat gebildet wird. Hierdurch sollen leicht schmelzbare und dünnflüssige und auch unzersetzliche Glasuren mit genügender Weißtrübung erhalten werden. Zur Ausführung des Verfahrens sind beispielsweise folgende Gläser verwendbar, welche für Grund- und Deckglasuren, bei Weglassung des Nickeloxys auch für weiße Glasuren dienen können.

I	II	III
Kali 9,2	Kali 5,3	Natriumoxyd . . . 13,2
Natron 12,2	Natron 14,3	Magnesia 2,9
Tonerde 10,0	Fluornatrium . . . 5,2	Fluorcalcium . . . 11,1
Phosphorsäure . . 14,0	Fluoraluminium . . 3,5	Calciumoxyd . . . 8,0
Borsäure 13,8	Tonerde 5,9	Fluoraluminium . . 8,0
Kieselsäure 40,4	Fluorcalcium . . . 16,9	Borsäure 10,0
Nickeloxyd 0,4	Borsäure 14,9	Phosphorsäure . . 6,8
	Kieselsäure 33,6	Kieselsäure 40,0
	Nickeloxyd 0,4	
	100,0	100,0

Geeignete Mischungen erhält man aus 100 T. des Phosphorsäureglases (I) und 15–25 T. des calciumhaltigen Glases (II). Nach *D. R. P.* 186423 wird die Calcium- durch Strontium- und Bariumverbindung ersetzt. Nach *D. R. P.* 196897 wird wieder ein phosphorsäurehaltiges Glas angewendet, das statt des Kryoliths nur Fluoraluminium enthält. Eine solche Emaille hat die Zusammensetzung III.

Zur Herstellung der Grundglasur wären eigentlich nur Quarz, Borax und die Oxyde nötig. Es werden aber der vollkommenen Wirkung halber noch die verschiedensten Materialien zugefügt. So wird stets Feldspat gegeben, dessen Tonergehalt günstig in bezug auf die Feuerbeständigkeit und Ausdehnung wirkt; kleine Mengen Flußspat bewirken ein glattes Aufschmelzen, Salpeter dient zur Reinigung des Gemisches.

Ein Grundrezept hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

Quarz 20,1	Natronsalpeter 5,0
Feldspat 25,1	Nickeloxyd 0,3
Borax 45,2	Kobaltoxyd 0,2
Flußspat 4,0	

Manchmal werden noch Soda, Kalkspat, Magnesia, Kieselfluornatrium etc. gebraucht. Auch der Oxydzusatz variiert sehr: Nimmt man Kobaltoxyd allein, so gebraucht man 300 g auf 100 kg Mischung. Von Nickeloxyd verwendet man dagegen 1 kg. Mit diesen beiden Verbindungen werden noch Braunstein und Kupferoxyd in den verschiedensten Verhältnissen gegeben.

Das Hauptaugenmerk bei der Grundglasur legt der Fachmann auf den Gehalt an Kieselsäure; diese beeinflußt vor allem die Ausdehnung der Glasur. Dehnt sich die Grundglasur zu stark aus, so entstehen nachher in der Deckglasur Haarrisse. Durch größeren Kieselsäuregehalt wird die Grundglasur weniger dehnbar, und man muß daher den Ausdehnungskoeffizienten abstimmen. Die härteste geschmolzene Grundglasur enthält 62% Kieselsäure, die weichste ca. 52%; gewöhnlich liegt der Kieselsäuregehalt zwischen diesen beiden Zahlen. Die schwarze Grundglasur gibt noch keine genügende Emaillierung, weil sie zu dünn liegt, zu monoton aussieht und durch den hohen Borsäuregehalt zu leicht durch Flüssigkeiten angreifbar ist. Sie dient nur als Untergrund für die Deckglasur. Es liegt nun nahe, die Zusammensetzung der Grundglasur so zu verändern, daß sie direkt gebrauchsfähige Ware liefert, also sozusagen Grund- und Deckglasur in sich vereinigt. Man gelangt so zu den

einmaligen Glasuren.

Durch *D. R. P.* 37958 ist ein Verfahren bekanntgeworden, nach dem eine einmalige Emaille für eiserne Dachziegel hergestellt wird. Man trägt auf letztere

einen leichtflüssigen Glassatz auf, bestreut ihn mit pulverisierter Kieselsäure und brennt nach dem Trocknen. Dadurch entsteht ein rauher, äußerst widerstandsfähiger Überzug.

Auch Phosphorgläser, denen man bedeutende Mengen von Mangan- und Eisenoxiden beifügt, ergeben nach *D. R. P.* 179997 brauchbare farbige Emailen in einem Brand. Solche Emailen haben nach der Patentschrift folgende Zusammensetzung:

	Grau	Braun	Blau	Blau
	%	%	%	%
Kali	4,5	4,5	4,5	4,5
Natron	16,4	16,4	16,4	16,4
Kalk	6,1	6,1	6,1	6,1
Tonerde	4,9	4,9	4,9	4,9
Eisenoxyd	5,3	—	—	—
Nickeloxyd	0,6	0,6	—	—
Manganoxyd	—	5,3	—	—
Eisenoxydul	—	—	4,2	—
Kobaltoxyd	—	—	1,7	1,7
Manganoxydul	—	—	—	4,2
Phosphorsäure	8,0	8,0	8,0	8,0
Borsäure	15,2	15,2	15,2	15,2
Kieselsäure	39,0	39,0	39,0	39,0

In diesen Sätzen bewirkt nach den Erfahrungen des Verfassers vor allem die Phosphorsäure die Möglichkeit des direkten Aufschmelzens auf Eisen; derartige, nicht unter dieses Patent fallende einmalige Glasuren sind in der Praxis vielfach in Anwendung.

Es gibt ferner Verfahren, nach denen eine passende, auftragsfertige Grundglasur mit geringen Mengen anorganischer Säuren versetzt wird, die während des Trocknens ein Rosten verursachen; diese Rostflecken ergeben dann nach dem Einbrennen eine fleckige Emaillierung von äußerster Haltbarkeit. Diese Emailen sind hauptsächlich in Amerika in Anwendung; in Deutschland und Österreich gelang es noch nicht, sie im großen zu erzeugen.

In Deutschland ist durch *D. R. P.* 82286 ein ähnliches Verfahren patentiert.

Es wird zunächst aus:

Feldspat	130 T.	Salpeter	17 T.
Quarz	70 "	Flußspat	10 "
Borax	125 "	Antimon	4 "
Soda	25 "	Kobalt	0,5 "

eine Emaillierung geschmolzen und mit Wasser und Ton in bekannter Weise auftragsfähig gemahlen. Die Paste wird dann auf die Gegenstände aufgetragen und mit einem Gemenge gleicher Teile pulverisierten Kupfer- und Eisenvitriols bepudert. Während des Aufpuderns bilden sich an der Oberfläche braunrote und schwärzliche Flecken, welche dem Emaillierungsüberzug eine abwechselnd dunkle und lichte Färbung geben und ein schönes, geflecktes Aussehen verleihen. Auch Schwarz kann mit einem Brand hergestellt werden, u. zw. wird eine solche Emaillierung vielfach zur Herstellung von schwarzen Lampenteilen verwendet. Auch auf manche andere Weise werden mehr oder minder gelungene farbige Emaillierungen mit einem Brand erzielt. Im großen ganzen sind aber die so erhaltenen Emaillierungen minderwertig, so daß es vorzuziehen ist, die Grundglasur für sich herzustellen und mit einer oder mehreren Deckglasuren zu überziehen.

Deckglasuren.

Unter ihnen ist am wichtigsten die

Weißglasur.

Unbedingt nötig zur Herstellung der Weißglasur sind Quarz, Borax und Deckstoffe. Letztere werden nun entweder miteingeschmolzen oder auf der Mühle beigegeben.

Zur ersteren Kategorie der Deckstoffe gehören: Feldspat, Ton, Flußspat, Kryolith, Kieselfluornatrium, Knochenasche, Natriumphosphat, zur letzteren Zinn-, Antimon- und Zirkonoxyd sowie andere Antimon- und Zirkonpräparate. Es können die zur Mühle zuzusetzenden Materialien auch mitgeschmolzen werden, haben dann aber verminderte Deckkraft, weil sie sich teilweise farblos lösen. Von den mitzuschmelzenden Deckstoffen könnte umgekehrt nur Ton zur Mühle gegeben werden, weil die anderen Aufkochen und Blasenbildung verursachen würden. Der Kryolith wird nach EYER folgendermaßen durch Kieselfluornatrium ersetzt: Man nimmt pro 1 T. Kryolith 0,89 T. Kieselfluornatrium, 0,61 T. Ton und 0,25 T. Soda und zieht am Quarzgehalt des Rezepts pro 1 T. Kryolith 0,56 T. Quarz ab.

Von den deckenden Mühlenzusätzen ist Zinnoxid am längsten bekannt und am wirksamsten. Noch besser soll Zinnoxidhydrat mit einem gewissen Alkaligehalt wirken (*D. R. P.* 256795; *Schw. P.* 51949, 59617). Antimonoxyd und -präparate färben nur in bleifreien Glasuren weiß, andernfalls gelb. Antimonoxyd selbst wird zumeist mitverschmolzen, muß aber einen Beischlag größerer Mengen Salpeter erhalten, wenn man Mißfärbungen vermeiden will. Die Antimonpräparate dagegen werden meistens zur Mühle gegeben, seltener mitgeschmolzen. Am bekanntesten ist Leukonin (s. Bd. I, unter Antimonverbindungen), metaantimonsaures Natrium (RICKMANN und RAPPE, *D. R. P.* 134774 und 244880). Es hat eine schöne Deckwirkung und ist nach CLOETTA und RICKMANN als Antimonsäureverbindung ungiftig, während die Antimonbasen enthaltenden Emailen und Präparate giftig sind.

Nach *E. P.* 12749 werden calcinierte Verbindungen der alkalischen Erdmetalle sowie Verbindungen der Zinnsäure mit Magnesium oder Aluminium zu Trübungszwecken als besonders geeignet betrachtet, weil sie auch durch starke Mineralsäuren und Weinsäuren nicht angegriffen werden. Wichtig ist, diese Verbindungen voluminös zu erhalten. Aluminiumantimoniat stellt man her durch Glühen von 10 T. Aluminiumhydroxyd, 16 T. Antimonoxyd und 20 T. Schwefelsäure; Aluminiumstannat durch Glühen von 285 T. Zinnsulfat mit 1000 T. Aluminiumsulfat. Die erzielten Produkte sind säurebeständig und billig.

Ferner werden zur Weißtrübung an Stelle von Zinnoxid Zirkonoxyd und seine Hydrate verwendet (*Ö. P.* 59569, 59570 und 61866; *D. R. P.* 189364; *F. P.* 429665). Das nach dem Patent hergestellte Produkt wird unter dem Namen „Terrar“ von der CHEMISCH-METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Berlin, fabriziert. Es hat eine schöne Deckwirkung und ist völlig ungiftig. Bleihaltige Glasuren werden durch Terrar nicht weiß, sondern gelb gefärbt. Zinnoxid kann also nur in bleifreien Glasuren teilweise durch Antimon- und Zirkonverbindungen ersetzt werden, in bleihaltigen Glasuren ist es zurzeit völlig unersetzlich. Andere Ersatzmittel wie Titanoxyd (*D. R. P.* 115016), dessen gelbliche Färbung in allen Emailen durch einen kleinen Zusatz von Kobalt- oder Zirkonoxyd aufgehoben werden soll (*D. R. P.* 207001), sowie Ceroxyd (*D. R. P.* 203773) sind bedeutungslos geblieben. Auch Zinkoxyd verursacht eine beschränkte Weißtrübung und wird hie und da mitgeschmolzen; Zinksulfid ist dagegen nach dem *D. R. P.* 289137 von E. DE HAEN, Chemische Fabrik List, Seelze bei Hannover, ein sehr geeignetes Trübemittel, das der fertigen Emaille- oder Glasurmasse als Mühlzusatz beigemischt wird. Die Glasuren können wie gewöhnliche Muffelfarben eingebrannt werden. Arsenige Säure wird jetzt wegen ihrer hohen Giftigkeit nur noch vereinzelt zum selben Zweck benutzt.

Eine ungiftige Weißglasur setzt sich z. B. zusammen aus:

Borax	23,0 %
Feldspat	47,2 %
Kryolith	15,4 %
Quarz	13,5 %
Soda	0,9 %
	<hr/> 100,0

Als Mühlenzusätze gibt man z. B. 40% Wasser, 8% Ton und 7% Zinnoxid; oder 40% Wasser, 8% Ton, 3% Zinnoxid und 4% Terrar; oder 40% Wasser, 8% Ton, 4% Zinnoxid und 3% Leukonin. Die Zusätze variieren außerordentlich. Bei Schilderemaitlen kann man auch Bleioxid mitverwenden, wodurch man an Borax sparen kann.

Von Wichtigkeit für die Kochgeschirremaille ist die Säurebeständigkeit: die Glasur darf von verdünnter Essigsäure beim Kochen nicht angegriffen werden. Die Säurebeständigkeit wird erreicht durch hohe Zugabe von Quarz und entsprechende Vermehrung von Kalk und Tonerde. Am schwierigsten hält Emaile der Einwirkung der Citronensäure stand, und es gibt nur ganz wenige Emailen, darunter die bekannte BAUMANNsche Emaile der Firma GEBRÜDER BAUMANN in Amberg in Bayern, die diese Bedingungen erfüllen. Es gibt also hier noch gewisse Praktiken, die nur wenigen bekannt sind und nach den Erfahrungen und der Ansicht des Verfassers nur in der geeigneten Wahl der Rohmaterialien liegen können.

Farbglasuren.

Die Zusammensetzung der Farbglasuren ist ziemlich dieselbe wie die der Weißglasuren. Die färbenden Oxyde werden zumeist zur Mühle gegeben, nur selten, wie bei Blau, auch mitverschmolzen. Entweder lösen sich die Oxyde vollkommen in dem Emaillefluß, wie z. B. Kobaltoxyd, oder sie bleiben in ihm suspendiert, wie z. B. Zinnoxid. Das interessanteste Verhalten in dieser Beziehung zeigt Eisenoxyd: in kleinen Mengen löst es sich in den Glasuren auf und färbt sie grün; in großen Mengen bleibt es unzersetzt in der Emaile zerteilt und färbt sie dann rotbraun.

Zum Färben benutzt man:

für Weiß: Zinn-, Antimon-, Zinkoxyd, Zinksulfid, Zirkonoxyd, Ceroxyd, Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorverbindungen und Tonerde;
für Gelb: Titanoxyd, Cadmiumsulfid (Gelb bis Rotgelb), Uranoxyd, Bleichromat und Neapelgelb (Blei-Antimonverbindung);
für Braun: Eisen- und Nickeloxyd;
für Grün: Kupferoxyd, Eisenoxyd (in kleinen Mengen) und hauptsächlich Chromoxyd;
für Rot: Selenige Säure, Wismutoxyd (*D. R. P.* 245748), Goldoxyd;
für Blau: Kobaltoxyd;
für Violett: Manganoxyd und Gemische blauer und roter Farbkörper;
für Schwarz: Kobalt-, Mangan-, Chrom-, Kupferoxyd, Nickeloxyd mit großen Mengen Eisenoxyd in entsprechender Kombination.

Durch Verwendung von Farbkörpermischungen erzielt man die verschiedensten Nuancen. Solche Mischungen, deren Farbe durch Glühen entwickelt und fixiert wird, werden von den Fabriken als Farbkörper direkt in den Handel gebracht. Mitunter werden aber die Farboxyde auch mit leichten Flüssen verschmolzen, das Schmelzprodukt gemahlen und als Schmelzfarbe verkauft (s. auch Farben, keramische).

2. Gußemaille.

Die meisten Gußgegenstände werden ebenfalls mit einer Grundglasur versehen. Diese ist meistens eine Fritteglasur; selten — bei ganz dünnen Gegenständen — eine durch Oxyde dunkelgefärbte Schmelzglasur.

Erstere wird z. B. folgendermaßen hergestellt: 50 T. Quarz und 25 T. Borax werden gut gemischt und dann in einem eisernen Gefäß im Muffelofen geglüht. Sobald die Masse gleichmäßig zusammengesintert ist, wird sie aus dem Ofen herausgenommen, erkalten gelassen, in Stücke geschlagen und mit der entsprechenden Menge Quarz (100%), Ton (50%) und Wasser fein vermahlen. Die breiige Glasur wird dann auf den eisernen Gegenstand aufgetragen und nach dem Trocknen eingebrannt. Diese Gußgrundglasur hat einen so hohen Schmelzpunkt, daß sie gar nicht aus-

brennt, sondern auf dem Eisen nur als poröser Überzug sitzt, den man nicht mehr mit dem Messer abkratzen kann. Vor dem Auftragen der Deckglasur wird die Schmelzglasur mit einem Schwamm naßgemacht, damit sich ihre Poren mit Wasser füllen und das Wasser der Deckglasur nicht mehr aufsaugen kann, dann wird die leichtflüssige Deckglasur aufgebracht, getrocknet und eingebrannt. Beim Einbrennen der Deckemaille kommt die Gußgrundglasur ihres hohen Schmelzpunktes halber nicht mehr ins Sintern und erfüllt dadurch ihren Zweck, Eisen und Deckglasur voneinander zu trennen. Die Haltbarkeit der Grundglasur ist sehr gering, so daß man an Ecken und Kanten die Gußemaille leicht abschlagen kann. Durch eine recht dick sitzende Deckemaille erzielt man aber auf dickeren Eisen-gegenständen, die bei einem etwaigen Stoß nicht nachgeben (z. B. Badewannen), eine auf der Fläche sehr haltbare Emaillierung. Schlechter ist die Haltbarkeit bei dünnen Gußgegenständen, die zum Kochen dienen. Immerhin ist die Haltbarkeit des Gußtopfes der des Blechtopfes überlegen, allerdings nur deswegen, weil die Stabilität des Gußeisens selbst die Emaillie schützt, während das Blechgeschirr, das ohne Zweifel eine haltbarere Emaillie besitzt, sehr durch das Nachgeben des dünnen Bleches bei einem Stoß gefährdet ist. Aber größere Handlichkeit und Bearbeitungsmöglichkeit des Bleches, geringes Gewicht und billiger Preis haben den Siegeslauf des Blechgeschirrs sehr gefördert, während die Verwendung des Gußgeschirrs zurückgegangen ist.

Die Deckemaille hat alle Merkmale der Blechdeckglasur, nur daß sie im allgemeinen leichter schmelzbar gehalten wird. Man unterscheidet ebenfalls bleifreie und bleihaltige Deckglasuren. Gewöhnlich wird ein Gußgegenstand nur auf einer Seite emailliert, z. B. werden Geschirre meistens nur innen emailliert, außen aber geteert. In neuerer Zeit gibt es aber auch Gußgeschirre, die außen farbig majolikaartig emailliert werden (*D. R. P.* 244389).

Bleifreie Gußweißglasur:

Feldspat	40,0 T.
Borax	28,0 "
Zinnoxid	8,0 "
Salpeter	1,0 "
Soda	10,0 "

Bleihaltige Gußweißglasur:

Borax	30,0 T.
Feldspat	30,0 "
Quarz	20,0 "
Mennige	20,0 "
Kryolith	15,0 "
Salpeter	5,0 "

Zur Mühle kommen 7% Ton und 7% Zinnoxid. Nach *D. R. P.* 34391 versetzt man die Grundglasur mit 4–8% Wasserglas vor dem Auftragen. Sie haftet dann derart fest auf dem eisernen Gegenstand, daß man die Deckglasur direkt nach dem Antrocknen auftragen und beide Glasuren dann zusammen einbrennen kann.

Eine besondere Stellung unter den Gußglasuren nehmen die Ofenglasuren ein. Sie sind stark bleihaltig, gefärbt, von einem sehr niedrigen *Schmelzp.* (ca. 500°) und schmelzen ohne Blasenbildung auf dem nicht mit einer Grundglasur versehenen Guß auf, weil bei der niedrigen Einbrenntemperatur Reduktionserscheinungen nicht eintreten können. Eine solche (olivgrüne) Glasur hat die unter I angegebene Zusammensetzung:

I	
Borax	28,0 T.
Quarz	9,0 "
Feldspat	3,0 "
Mennige	34,0 "
Chromoxyd	3,0 "
Eisenoxyd	3,0 "

II	
Mennige	74,0 T.
Quarz	20,0 "
Borax	16,0 "
Soda	2,0 "
Borsäure	5,0 "

Sie wird mit Wasser gemahlen und aufgetragen. Man braucht die Oxyde (Chrom- und Eisenoxyd) nicht mitzuschmelzen, sondern kann sie auch auf der Mühle

zugeben. Eine weitere Gruppe der Ofenglasuren ist die Majolikaglasur. Diese wird auf einem schon weiß (durch Grund- und Deckemaille) emaillierten Ofenteil aufgeschmolzen. An den Ecken und Kanten schimmert dann die weiße Emaille durch und erzeugt hierdurch den eigenartigen Majolikacharakter. Die Majolikaglasuren sind noch bleihaltiger als die vorerwähnten einfarbigen Glasuren. Sie enthalten die unter I angegebenen Bestandteile.

3. *Spezialemaillen.*

Emaillen, die nicht auf Eisen, sondern auf anderen Metallen etc. aufgebracht werden, nennt man *Spezialemaillen*. Man emailliert außer Eisen vorzugsweise Kupfer und Gold. Diese Metalle können, da sie kohlenstofffrei sind, die Grundglasuren entbehren. Die Deckemaillen werden also direkt auf die gereinigte Metallfläche aufgeschmolzen. Es seien zunächst die Schmuckemaillen behandelt.

Schmuckemaillen.

Die Schmuckkunst ist sehr alt; der Grubenschmelz wurde schon im 1. Jahrhundert ausgeführt; der byzantinische Zellschmelz war vom 5. bis 10. Jahrhundert in steter Entwicklung; deutsche Schmelzarbeiten wurden um das Jahr 1000 ausgeführt und erreichten im 12. und 13. Jahrhundert eine hohe Blüte. In Frankreich war die Schmelzkunst und Malerei in Limoges besonders zu Hause; auch in Ostasien wurde die Schmelzkunst mit großem Erfolg geübt.

Man unterscheidet Goldschmiedemaille und Maleremaille.

1. Goldschmiedemaille. Sie zerfällt in 2 Unterabteilungen (Émail champ-levé und Émail cloisonné).

a) *Émail champ-levé oder Grubenschmelz.*

In die Metallfläche werden zur Aufnahme der Schmelzmasse Vertiefungen eingearbeitet, was in alter Zeit mit dem Grabstichel, in neuerer Zeit durch Tiefätzung oder durch mechanische Pressung, Prägung oder Guillochierung geschieht. Die entstandenen Vertiefungen (Gruben) wurden in ältester Zeit mit je einem anders gefärbten Glasfluß ausgefüllt, so daß der Eindruck der Arbeit an Mosaik erinnerte; erst beim Fortschreiten der Technik lernte man, in dieselbe Grube mehrere Farben einzufüllen, deren mehr oder weniger beabsichtigtes Verlaufen ineinander einen wesentlichen Teil des Effekts bildete. Hierbei kann sowohl die ganze Metallfläche derart mit den farbigen Glasflüssen überdeckt sein, daß nur schmale Metallstreifen konturenartig stehenbleiben, oder es kann die ganze Zeichnung im Metall ausgespart und nur der Grund mit Schmelzfarbe bedeckt sein. Die letztere Art nennen die Franzosen *Émail à taille d'espagne*. Meist ist in diesem Fall die im Metall ausgesparte Zeichnung durch Konturlinien belebt, die eingegraben und mit dunkler Schmelzfarbe ausgefüllt sind. Eine Unterabteilung des Grubenschmelzes ist derjenige auf reliefiertem Grund, der mit Grabstichel in flachem Relief, welches durch das blanke Metall in seiner Wirkung gesteigert wird, ausgeführt zu werden pflegt. Die in verschiedenen Farben in diese Vertiefung gebrachte durchsichtige Schmelzfarbe läßt je nach ihrer größeren oder geringeren Dicke den Metallgrund heller oder dunkler durchscheinen. Diese Art wurde von den Italienern, welche sich die Erfindung zuschreiben, „*Opera di basso rilievo*“, hiernach von den Franzosen „*Émail de basse taille*“ oder „*Émail translucide sur ciselure en relief*“ genannt. Ebenfalls dem Grubenschmelz beizurechnen ist die sog. *En pleine-Emaille*, nur auf Goldgrund ausgeführt, wobei ebenfalls das zu emaillierende Feld aus dem Gold ausgehoben, mit weiß-opakem Schmelzgrund ausgefüllt und mit dem umgebenden Gold in einer Fläche abgeschliffen wurde. Die

entstandene weiße Emaillefläche wurde dann zur weiteren Dekoration mit der später zu behandelnden Maleremaille versehen.

b) Émail cloisonné oder Zellenschmelz.

Der Schmelzüberzug ruht hier beinahe ganz auf der Oberfläche des Metalls, wird aber aus Gründen der leichteren Herstellung oder der besseren Wirkung in kleineren Abteilungen (Zellen, domunculi), aufgebracht, welche durch feine, auf dem Metallgrund aufgelötete Metallstreifen oder -drähte gebildet werden. Grundsätzlich nicht verschieden von der Émail cloisonné ist die Draht- und die Filigranemaille, außer daß etwa bei der Filigranemaille nur die durch die Filigranfäden gebildeten Figuren mit Schmelz ausgefüllt werden, während der Grund freibleibt. Die beim frühmittelalterlichen rheinischen Grubenschmelz vorkommende Erscheinung, daß ausgehobene Gruben vor größerer Ausdehnung durch eingesetzte Drahtzellen geteilt werden, hat den Namen gemischte Emaille (Émail mixte) erhalten. Zu den Goldschmiedemaille ist noch zu rechnen die Emaillierung von kleineren Hochreliefs oder Freiguren in Gold, welche in der Bijouterie vom 16. Jahrhundert an auftritt (Émail de ronde bosse). Auch die Fensteremaille, deren Technik verlorengegangen ist und die man sich als kräftiges Filigran ohne Unterlage vorzustellen hat, dessen Zwischenräume mit durchsichtigem Schmelz derart ausgefüllt sind, daß durch sie das Licht wie durch ein Fenster durchscheint, gehört hierzu.

Die Zusammensetzung bzw. die Rezepte zur Herstellung der Schmuckemaille in alter Zeit sind nicht bekannt geworden. Die Emaille wurde von den Künstlern meist fertig bezogen, allerdings ganz in den Anfängen wohl von ihnen selbst hergestellt. Sie bestand vermutlich am Anfang aus Sand, Pottasche, Kalkmehl und Bleiasche als Aufschmelzmittel; als Farbstoffe wurden rohe Oxyde bekannter Metalle benutzt. Später wohl als Ergebnis der Alchimie wurden feinere (rote, blaue) Schmelzfarben erzeugt. Eine solche alte Schmuckemaille konnte beispielsweise sicher erzielt werden aus

10 T. Sand, 3 T. Kalkmehl, 10 T. Pottasche, 50 T. Bleiasche
und entsprechenden Mengen Oxyden zum Färben.

Später wurde natürlich Borax als Aufschmelzmittel mitbenutzt; solche Emaille unterscheiden sich kaum von den bleihaltigen Flüssen, wie sie unter „Ofenglasuren“ erwähnt sind.

2. Die Maleremaille besteht darin, daß die metallene Unterlage vollständig mit einer Lage Schmelz in einer Farbe überzogen wird, welche als Malgrund dient, um darauf mit dem Pinsel in verschiedenen Techniken, ebenfalls mit Schmelzfarben, Darstellungen auszuführen, die durch Einbrennen mit dem Grund zu einer einheitlichen Masse zusammenschmelzen. Zifferblätter aus Kupferblech werden in großem Maßstab ohne Grund emailliert; die erforderliche Emaille hat dieselbe Zusammensetzung wie die bleihaltige Blechemaille. Zinkblechluxuswaren werden meistens grün emailliert (Glashütte 1911, Nr. 28).

Anhangsweise sei erwähnt, daß auch Tongegenstände emailliert werden. In den Tonkachelglasuren ist meistens Bleioxyd zusammen mit Zinnoxid als Aufschmelzmittel enthalten. Man erhitzt Blei und Zinn in eisernen oder feuerfesten Muffeln und erhält durch diesen Prozeß, den man „Äschern“ nennt, die genannten Oxyde als „Metallasche“ („Äscher“). Die Veltener weiße Kachelofenglasur wird hergestellt durch Schmelzen eines Gemenges von

0,70 T. Kochsalz	0,20 T. Feldspat
1,70 „ Metallasche (aus 26 Pb und 7 Sn)	0,08 „ Salpeter
1,90 „ Sand	0,06 „ Magnesiumcarbonat.

Auch Glas wird emailliert; die Glasemaille sind stark bleihaltige Weißemaille, die bei ganz niedriger Temperatur aufschmelzen.

Die Technik des Emaillierens.

1. Emaillierung von Blech- und Gußeisen.

a) Vorbehandlung der Gegenstände. Der eiserne Gegenstand, der emailliert werden soll, muß vor allen Dingen sorgfältig von Fett und Schmutz befreit werden, in manchen Fällen mittels des Sandstrahlgebläses, meist aber durch Ausglühen im Muffelofen oder Behandlung mit fettlösenden Mitteln. Hierauf wird er mit Salz- oder Schwefelsäure gebeizt. Die Beizgefäße sind entweder aus gut verspundetem Pitchpineholz oder aus gewöhnlichem Kiefernholz, das dann außen oder innen mit Asphalt bekleidet ist, hergestellt oder auch aus Steinzeug oder säurebeständigem Naturstein. Die Salzsäure wird gewöhnlich mit 2 T. Wasser, die Schwefelsäure für Guß mit 75 T., für Blech mit 20 T. Wasser verdünnt. Die Beize wird, insbesondere im letzten Fall, auf 50–60° mittels einer Dampfschlange aus Blei erwärmt. Es ist sehr wichtig, von Zeit zu Zeit den Gehalt an freier Säure zu kontrollieren; hierzu hat sich allgemein der Säuremesser nach EVER eingebürgert. Dieser besteht aus einem graduirten Standrohr, in das man 10 ccm Beize und darauf *n*-Natronlauge bringt, bis sich ein bleibender Niederschlag von Eisenhydroxyd bildet. Man kann dann direkt den Prozentgehalt an Säure ablesen. Der

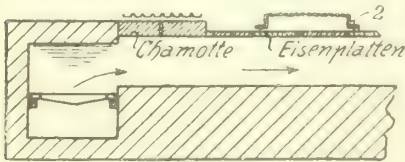


Abb. 233. Trockenherd.

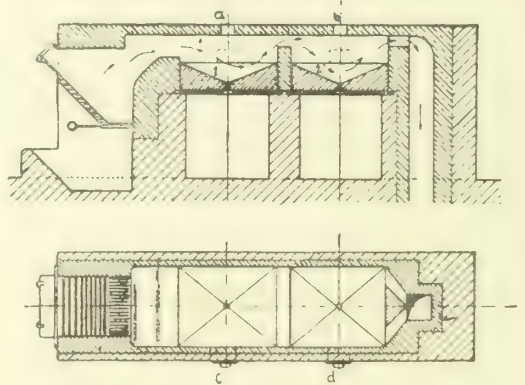


Abb. 234. Emailleschmelzofen.

nach $\frac{1}{4}$ –1 Stunde von Rost befreite Gegenstand wird nunmehr mit reinem Wasser gut gewaschen, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda (1 kg pro cbm), und schließlich auf einem Trockenherd (Abb. 233) getrocknet oder mit Sägespänen abgerieben.

b) Herstellung der Emaille. Zum Niederschmelzen der Emaillemischung dienen Flammöfen (Abb. 234). Diese stellen Wannenöfen dar, bestehend aus einer oder 2 hintereinander liegenden Wannen (1 und 2). Vor der ersten liegt die Feuerung. Durch 2 in der Decke des Ofens befindliche Einfülltrichter *a* und *b* wird die Mischung eingefüllt. Die Gase streichen über die auf Hellrotglut gebrachte Wanne 1 nach der gleichfalls stark erhitzten Wanne 2 und von dort in den Rauchkanal. An der Vorderseitenwand des Ofens sind 2 viereckige Löcher *c* und *d* angebracht, durch welche man mittels einer Eisenkrücke die Masse durcheinanderrührt. Unter jeder Wanne ist ein Stichloch zum Ablassen des Schmelzguts.

Es gibt aber auch Schmelzöfen, die ein seitliches Abstichloch haben (Abb. 235)

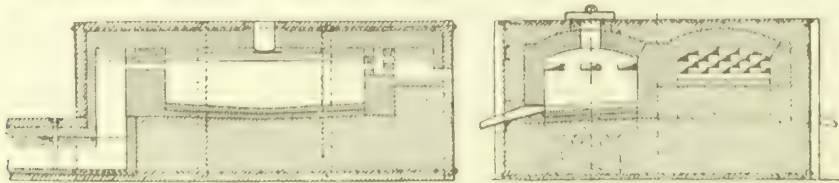


Abb. 235. Emailleschmelzofen mit seitlichem Abstich.

und zum Schmelzen großer Emaillemengen dienen. Sie sind amerikanischen Ursprungs, finden sich jetzt aber auch in größeren deutschen Emaillierwerken.

Das Garschmelzen einer Emaillemischung dauert gewöhnlich 2 Stunden. Die Masse ist dann in ruhigem Fluß und wird in ein Gefäß mit Wasser abgelassen. Es gibt auch Tiegelschmelzöfen, die zum Schmelzen von Puderemailen, Majolikaemailen u. dgl. Spezialemailen sowie zum Schmelzen von kleinen Mengen und Proben dienen. Sie werden durch Koks und Gas geheizt.

Die Konstruktion eines Tiegelofens mit Koksfeuerung (Abb. 236) ist folgende:

In einem aus feuerfesten Steinen hergestellten Schacht, der mit der Esse in Verbindung steht, ruht auf einem Schamottefuß ein durchlöcherter Tiegel. Zur Heizung dient Koks. Die Emaillemischung, die bis zu $\frac{2}{3}$ den Tiegel füllt, kommt zum Fließen und tropft durch das Loch in ein unterstehendes Gefäß mit Wasser.

Die gefritzten Glasuren werden in Blechkästen oder Tonnäpfen 2–3 Stunden in einen glühenden Muffelofen gestellt. In dieser Zeit schmilzt die Emaillemischung zusammen und bildet nach dem Erstarren einen Kuchen. Er wird zerschlagen und in einem Mörser oder auf einem Kollergang zerkleinert. Die granulierten Emaille wird nun in Stein- oder besser in Trommelmühlen gemahlen. Die Trommelmühlen sind mit Porzellanplatten bekleidete oder auch aus Porzellan geformte Trommeln, in denen die Masse durch Flint- bzw. Porzellankugeln zerkleinert wird (s. Zerkleinerungsapparate). Gewöhnlich wird die Emaille mit Wasser und Ton vermahlen, und hierdurch werden dann die Naß- oder Tauchemailen erhalten, während Trockenmahlen Puderemaille liefert.

c) Das Auftragen der Emaille. Auf die gereinigten Gegenstände wird die gut gestellte Emaille aufgetragen, aufgespritzt, aufgestrichen oder, wenn trocken, aufgepudert. Zum Auftragen dienen die verschiedensten Werkzeuge. Schüsseln, Eimer, Töpfe etc. werden mit federnden Bügeln, Zangen, Henkelzangen etc. gefaßt. Zum Aufstreichen bedient man sich eines Pinsels, zum Aufspritzen eines Luftspritzapparats.

Es sind zahlreiche Dekorationsverfahren im Gebrauch. Sehr beliebt sind die grau- bzw. farbig gespritzten Geschirre. Auf den Topf wird zunächst graue Emaille aufgetragen, und dann werden mittels einer Walzenbürste, die man in weiße oder farbigte Masse taucht, weiße Spritzer aufgebracht. Ist die Bürste ganz fein, so entstehen die farbgespritzten Emailen, ist sie gröber, so entsteht das farbig gefleckte Geschirr und ist sie ganz grob, so entstehen durch nachheriges Schütteln und Klopfen marmorierte Geschirre. Trägt man z. B. auf das Geschirr einen weißen Satz auf und spritzt dann blaue Farben auf, so entsteht nach dem Verlaufen blaues Geschirr mit weißen Marmoradern. D. R. P. 60915 beschreibt eine Marmoriermaschine. Zum Marmorieren kann man auch eine Stifte enthaltende Bürste benutzen, die man in die Farbmasse eintaucht, um die an den Stiften hängenden Tropfen auf das weiß (farbig) überzogene Geschirr zu schleudern und dann verlaufen zu lassen.

Sehr populär sind die netzmarmorierten Geschirre von GEBRÜDER GNÜCHTEL, Lauter i. S., und anderen Firmen geworden. Die Bürste, die in die Masse getaucht worden ist, wird auf die mit Aderfarben dünn angestrichene Platte aufgelegt, so daß sich die an den Stiften hängenden Tropfen gleichmäßig ablegen. Es wird dann das Verlaufen durch gleichmäßiges Klopfen bewerkstelligt, so daß nachher ganz feine, gleichmäßige Adern entstehen, die ein farbiges Netz vortäuschen. Die Technik des Netzmarmors zählt zu den kunstvollsten und eigenartigsten Dekorationsweisen der Emailleindustrie. Wolkartige Geschirre erhält man auf folgende Weise: Der mit Grundmasse oder auch schon farbig (meistens grau) emailierte Gegenstand wird in eine dünnflüssige, ohne Ton mit einem hohen Prozentsatz Zinnoxid (12–20%) vermahlene grobe Masse eingetaucht und dann hin und her geschüttelt. Die Emaillemasse setzt sich infolgedessen in unregelmäßigen Flecken und Streifen auf dem Geschirr

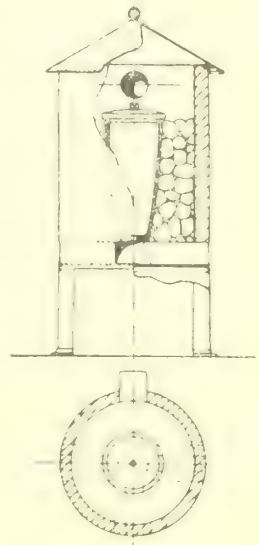


Abb. 236.
Tiegelofen zum Schmelzen
von Emaille.

ab Diese Wolken werden dann durch Einbrennen fixiert und manchmal noch mit einer durchsichtigen saurebestandigen Überzugsemaillé versehen. Das Kosmosgeschirr der ANNWEILER EMAILLIERWERKE, VORM FRANZ ULRICH SOHN, Annweiler, gehört in diese Gruppe. Das Schütteln zum Erzeugen der Wolken wird in manchen Fabriken auch durch Rüttelapparate, auf denen die Geschirre eingespannt sind, hervorgerufen (s. Z. GEBR. BAUMANN, *D. R. P.* 286037). Erwähnt sei ferner die sog. tigergefleckte oder Onyxemaille (H. CLAUS, *D. R. P.* 77011), eine gefleckte Glasur, übersät mit graublauen Perlagen, die sich durch Glanz, Haltbarkeit und schöne Gesamtwirkung auszeichnet. Anklang haben auch die in gelber Tonfarbe emaillierten und rot abgetönten Geschirre, wozu die Felsenemaille von I. H. KERKMANN & SÖHNE A.-G. in Ahlen i. W. gehört.

Das Dekorieren der Geschirre wird vielfach dadurch hervorgebracht, daß man aus Metallfarben hergestellte Abziehbilder aufzieht, und einbrennt; ferner malt man Farben mit dem Pinsel oder der Spritzdüse auf. Sehr in Mode gekommen sind die Spritzschüsseln: In eine weiße, noch nicht eingebrannte Schüssel wird eine Schablone gelegt (gewöhnlich eine zweite Blechschüssel von derselben Größe), in die das betreffende Muster eingätzt ist, und dann das darin befindliche Muster mit farbiger Emaillé ausgespritzt und nach dem Trocknen gebrannt. Man bedient sich weiterhin zum Aufbringen der Konturen des Steindrucks, geätzter Metallplatten oder eines Stempels, vergoldet die Geschirre etc.

Von großer Wichtigkeit ist die Herstellung von Schildern. Man unterscheidet: Farb-, Füll- und Schablonenschilder.

Farbschilder. Es wird mittels eines Pinsels die Schrift mit Porzellanfarbe aufgebracht. Hat man mehrere Schilder anzufertigen, so lithographiert man die Schrift auf den Stein und überträgt sie so oft wie nötig auf ein Papier und von diesem auf das Schild, indem man das Papier über dieses hinwegrollt. Die Schrift muß nun mit Porzellanfarbe eingepudert werden und kann dann eingebrannt werden.

Bei den Füllschildern werden mittels eines feinen, langhaarigen Pinsels die Konturen mit Konturfarbe, bestehend aus Ruß, Dicköl und Terpentinöl aufgemalt, nachdem man sie mit Bleistift auf dem mit Terpentinöl bestrichenen Schild vorgezeichnet hat. Dann werden sie mit gemahlener farbiger Emaillé, die mit Wasser und etwas Gummitragant angerührt ist, mittels einer gewöhnlichen Schreibfeder oder mittels einer zu einer feinen Spritze ausgezogenen Glasröhre ausgefüllt, getrocknet und eingebrannt. Die Füllschilder sind wetterbeständig, was die Farbschilder nicht sind.

Die großen, farbigen Reklameschilder, wie man sie an den Türen und Wänden der Ladengeschäfte beobachten kann, sind Schablonenschilder. Auf ein weiß emailliertes Schild wird z. B. blaue Emaillé aufgetragen und getrocknet. Auf dieses Schild wird jetzt eine Schablone aus Papier, Stanniol oder Zinkblech, in welcher die Schrift, Zeichnung etc. genau ausgeschnitten ist, gelegt. Dann wird mittels einer Bürste das freiliegende Blau beseitigt. Nach dem Brennen liegt die weiße Schrift vertieft. Um sie hochliegend zu erhalten, muß man zweckentsprechend geschnittene Schablonen verwenden.

d) Das Brennen der Emaillé. Die mit Emaillé versehenen Waren kommen in die sog. Brennöfen, in denen das Aufschmelzen der Emaillé vorgenommen wird. Der Hauptbestandteil (Abb. 237) der Öfen ist eine Muffel, die vorn mit einer auf- und abziehbaren Tür versehen ist und von den heißen Verbrennungsgasen bestrichen wird. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die die Muffel umgebenden Züge, die man Schäfte nennt, durch Einbau von Sperrmauern *a* in Zonen geteilt werden, welche die Flamme der Reihe nach passieren muß. Die Muffel besteht meistens aus Schamotte, selten aus Eisen oder Quarzglas. Die Schamottemuffel hat gewöhnlich eine Stärke von 4–5 cm und besteht aus gleichmäßig starken Schamotteplatten. Doch gibt es auch Muffeln mit gewelltem Querschnitt (System EYER), die sich durch bessere Wärmeausnutzung auszeichnen.

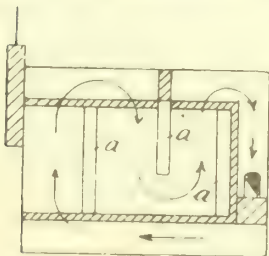


Abb. 237. Brennöfen.

Um die Muffel kommt das Muffelgehäuse. Den Raum zwischen diesen beiden bilden die Züge, die dann wieder durch die Schäfte in die Feuerzonen geteilt werden. Man unterscheidet Emaillofen mit direkter Feuerung, Halbgas- und Gasfeuerung.

Abb. 238 stellt einen Ofen der ersten Art dar. Ist die Schüttung des Rostes etwas höher, so erhält man den Halbgasofen; Öfen, die mit Generatorgas beheizt

werden, sind die Gasemaillieröfen. Abb. 239 ist ein Emaillierofen mit angebautem Generator. In neuerer Zeit werden auch Öfen mit Ölfeuerung (Abb. 240) verwendet.

Das Brennmaterial. Öl oder Naturgas, tritt bei *A* in den Verbrennungsraum ein. In dem großen, unter der Muffel liegenden Raum entwickelt sich die Flamme, die bei *B* durch aufsteigende Kanäle die Muffel *C* umspült. Die Feuergase vereinigen sich wieder bei *D*, um durch den Fuchs *E* zu entweichen. Durch den Schieber *F* wird der Zug geregelt.

In Deutschland haben sich diese Öfen nicht eingebürgert, insbesondere, weil das Schamotte material der hohen Temperatur der Flammen nicht Stand hält. Doch ist in Amerika eine große Anzahl guter Emaillieröfen mit Ölfeuerung im Betrieb.

Die Emaille-Feinbrandofen-Anlage von ZAHN, Berlin (Abb. 241), dient zum Emaillieren von großen Gefäßen, z. B. Bottichen, Kesseln u. s. w.; sie besteht aus dem Emaille-Feinbrandofen und dem dazugehörigen Patent-Druckgaserzeuger.

Der Betrieb mit dieser Anlage gestaltet sich wie folgt: Das in dem Patent-Druckgaserzeuger *a* erzeugte Gas gelangt durch ein schmiedeeisernes, innen mit feuerfesten Steinen verkleidetes Rohr in den Gaskanal *b* des Ofens, durch welchen es den Brennern *c* zuströmt, an welchen es unter Zuführung der in dem Unterofen durch die Abgase kostenlos hocherhitzten Verbrennungsluft wirtschaftlich verbrannt wird. Von hier aus gehen die Feuergase nach oben und treten durch die Öffnungen *d* in den Arbeitsraum, um ihn zunächst von innen aufzuheizen. Die Abgase werden durch die an der Rückseite des Arbeitsraums befindliche Öffnung *e* nach dem Unterofen abgeführt und gehen durch 2 Kanäle *f* nach dem Schornstein. Nachdem der Arbeitsraum genügend aufgeheizt ist, wird durch einen Wechselschieber den Feuergasen eine andere Richtung gegeben, so daß jetzt die Beheizung des Arbeitsraums von außen erfolgt. Die Feuergase steigen nunmehr von den

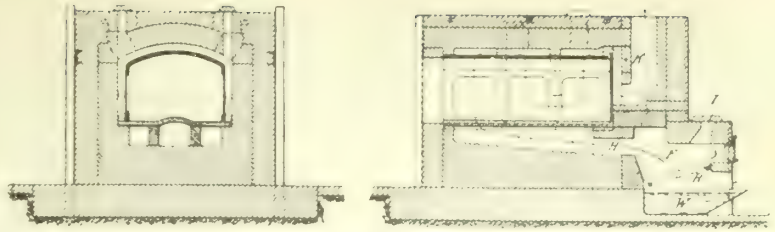


Abb. 238. Muffelofen mit direkter Feuerung (Bauart KULMIZ).
F Feuerkasten, H Feuerhals, L Öffnung für Verbrennungsluft, K Fuchs, T Fülltrichter, R Planrost, S Schlackenöffnung, W Wasserschiff.

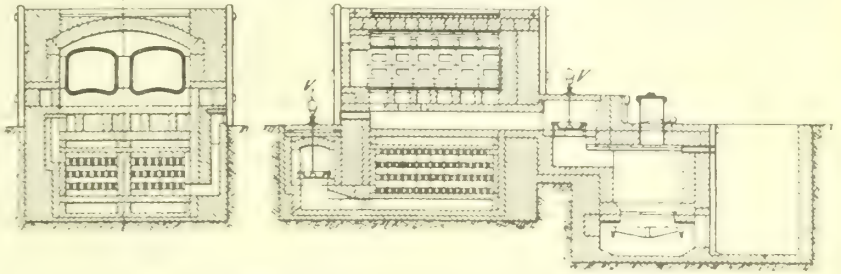


Abb. 239. Zwillingsmuffelofen mit Gaserzeuger und Regenerator.
V, V₁ Ventile zur Regulierung der Luft.

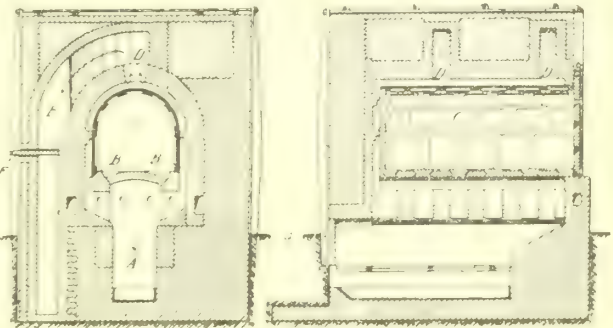


Abb. 240. Muffelofen für Naturgas und Ölheizung.

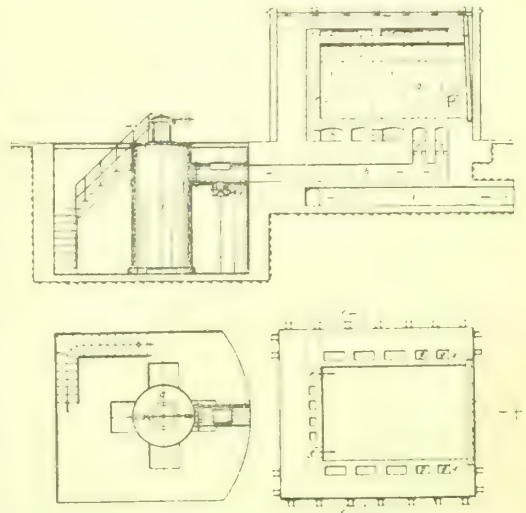


Abb. 241. Emaillierofen mit Druckgaserzeuger von ZAHN, Berlin.

Brennern *c* durch die senkrechten Kanäle *g* nach oben und gehen, den Arbeitsraum an allen Seiten umspülend, nach seinem hinteren Ende, woselbst sie, in den Kanal *h* vereinigt und von hier nach dem Unterofen gehend, in den Abgaskanal *i* gelangen, welcher sie nach dem Schornstein abführt. Die Feuereführung um den Arbeitsraum während des Emaillierens hat den Vorzug, daß der Hitzegrad in ihm nur unwesentlich sinkt. Sobald der Arbeitsraum von innen gut aufgeheizt und die oben beschriebene Umleitung der Feuergase erfolgt ist, werden die zu emaillierenden Gegenstände maschinell eingefahren.

Ein Vorläufer des ZAHNSchen Ofens ist der Patentofen von SIEMENS, der Vollmuffeln hat, also während des Brennens nicht beheizt werden kann. Der Emaillierofen von EYER (Abb. 242) (*D. R. P.* 257526) ist ein kontinuierlich brennender Ofen mit halbrunder Muffel, in die die eine Hälfte eines drehbaren Zylinders hineinragt, in welchem die emaillierten Gegenstände liegen. Sind diese gar, so kommt durch Drehen die andere Hälfte des Zylinders mit frischer Ware in den Ofen, während die mit fertiger Ware den Ofen verläßt (*Keram. R.* 1912, 485). Von Wichtigkeit ist noch der Emaillierofen nach *D. R. P.* 250318, bei dem die Muffel von innen mit heißer Luft beheizt wird. Während man also in gewöhnlichen Öfen die Flammen von außen um die Muffel herumführt oder wie bei den Emaillieröfen von SIEMENS und ZAHN während des Brennens die Flamme abstellt,

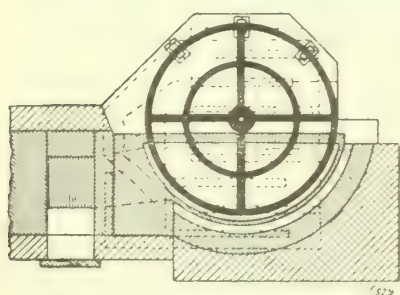


Abb. 242. Emaillierofen nach EYER.

kommt hier die heiße Luft direkt mit den Gegenständen in Berührung und verhindert auf diese Weise jegliche Reduktion, die bei direktem Beheizen mit Kohlengas unbedingt eintreten würde.

In den Muffeln bzw. Öfen stehen die Gegenstände auf einem Rost, auf den man sie mittels geeigneter Brennwerkzeuge setzt. Als solche benutzt man Spitzenringe, Flacheisen mit eisernen Spitzen, Spitzenroste, Winkeleisen, geschärfte T-Eisen, U-förmige Blechschienen etc. Auf die Spitzen werden die Gegenstände stets mit dem Boden

gestellt. Die Brenndauer ist sehr verschieden; während man leichte Blechgegenstände schon mit 2 Minuten gar brennt, brauchen schwerere 5–8 Minuten und Gußgegenstände 20–40 Minuten.

2. Herstellung von Schmuckemaille.

Die technische Gestaltung der Schmelzkunst schließt sich eng an die der Eisenemallierung an. Der Gegenstand bzw. die Metallfläche (der Rezipient), auf den die Emaile aufgetragen wird, muß durch Glühen und Beizen (am besten mit Cyankalium) erst gründlich gereinigt werden. Als Metall kommt zweckmäßig Feingold oder Tombak zur Anwendung. Die Metallfläche wird nach dem Beizen, je nachdem ob Gruben- oder Zellschmelz hergestellt werden soll, in der schon besprochenen Weise bearbeitet, dann mit einer mit Lavendelöl auf der Glasplatte angerührten Emaile mittels einer Spachtel gefüllt, getrocknet und dann gebrannt. Das Brennen wurde in alten Zeiten dadurch bewerkstelligt, daß man die Gegenstände in eine Art eiserne Kapsel legte und diese mit glühenden Kohlen umgab, welche mittels eines Blasebalgs in Glut erhalten wurden. Später wendete man kleine Muffelöfen an, die man mit Kohlen oder am zweckmäßigsten mit Gas heizt; manchmal benutzt man auch die Lötlampe. Das Schmelzen geschah anfangs wie das Einbrennen auf Eisen im Kohlenfeuer. Heute werden die Emailen natürlich im Tiegelofen erschmolzen.

Über das Einbrennen der Glasuren auf Ton und Porzellan s. das Kapitel Tonwaren. Über die Herstellung von Schmuckemaille vgl. auch *Sprechs.* 1912, 466; von Cloisonné-Emaile *Sprechs.* 1885, 275; 1912, 612.

Emallierfehler. Da jeder Gegenstand bis zur Fertigstellung der Emaille einen weiten Weg zu machen hat und die Technik des Verfahrens zum Teil große Ansprüche an die Geschicklichkeit des Arbeiters stellt, so leuchtet ein, daß Fabrikationsfehler unvermeidlich sind und daß man über ihr Entstehen und ihre Beseitigung orientiert sein muß (EYER, *Keram. R.* 1912).

Zunächst kann schon das Blech Gasblasen, herrührend vom Walzprozeß, haben, die erst nach dem Emaillieren deutlich zum Vorschein kommen; man erkennt diesen Fehler mit Sicherheit daran, daß die Gasblasen auf beiden Seiten des Gegenstandes auftreten. Ist das Blech zu kohlenstoffhaltig, so ist es überhaupt nicht emaillierfähig; es entstehen dann durch Einwirkung der Oxyde der Emaille auf den Kohlenstoff auch bei schwarzem Grund Kohlenoxydblasen, die die Emaille verderben. Derartige Blasen sitzen dicht nebeneinander, auf der Außenseite häufiger als auf der Innenseite. Manches Gußeisen kann nicht emailliert werden, weil sein Ausdehnungskoeffizient von dem der Emaille zu sehr abweicht, so daß die Glasur herunterplatzt. Das vorbereitende Glühen der Gegenstände erfordert große Aufmerksamkeit. Erhitzt man zu schwach, so ist die Entfettung ungenügend und das Blech nimmt stellenweise keinen Grund an; erhitzt man zu stark, so wird die entstandene Oxydschicht durch die Beize nicht völlig beseitigt und man erhält Stellen, auf denen kein Grund sitzt, und weiterhin Blasen bei der Fertigstellung. Unrichtige Stärke der Beize bewirkt „Durchschießen“, d. s. durchgebrannte Stellen im Grunde, die bei manchen Grundglasuren rot aussehen. Beim Wässern der gebeizten Stücke muß man vermeiden, daß sich Luftblasen dem Stück anhängen. Sie oxydieren das Blech und geben dann schwarze „Wasserflecke“, die die Glasur beim Einbrennen der Deckemaille absprenge. Beim Trocknen soll der Herd ganz heiß sein. Geschirre mit Bord sollen mit diesem nach unten aufgestellt werden; andernfalls entstehen durch Ablaufen der Reste des Sodawassers rostige Streifen, die ein Weiteremaillieren verbieten. „Zunderflecke“, schwarz aussehend, treten erst beim Trocknen hervor. Sie rühren von mangelhaftem Beizen her und erzeugen ähnliche Übelstände wie Wasserflecke. Geschirre, welche elektrisch oder autogen geschweißt worden sind, zeigen an manchen Stellen der Naht beim Emaillieren Blasenbildung, weil diese durch Verbrennen von anhaftendem Öl, Schmutz etc. zuviel Kohlenstoff aufgenommen haben.

Zu dünnes Auftragen der Grundglasur ruft Blasen oder Abplatzen hervor. Sowohl Borax wie Soda verhüten als Stellmittel das Rosten. Enthält die Glasur zu viel Borax, so kristallisiert er in Klumpchen in der aufgetragenen Emaille aus. An diesen Stellen wird die Glasur nachher wellig und fängt an zu schuppen. Das Schuppen kann auch durch falsche Zusammensetzung der Grundglasur bewirkt werden. Glimmer und scharfe Körner, vom Ton oder von der Mühle in die Emaille gebracht, verursachen Spritzer. Sitzt der Grund an den Rändern und unter dem Bord zu dick, so kann Abspringen der Ränder und Blasenbildung unter dem Bord entstehen. Zu dick aufgetragene Emaille platzt nach dem Brennen gern ab. Der Grund darf nicht zu fein gemahlen sein, weil er dann seine Auftragsfähigkeit einbüßt. Schadhafte Stellen müssen vor dem Brennen ausgeflickt werden, will man späteres Abplatzen der Emaille verhindern. Sieht der Grund nach dem Brennen nicht glatt, sondern rau und porös, „schaumig“ aus, so war die Hitze zu groß, so daß in der Tat ein Übersäumen der Grundglasur stattgefunden hat. Es laßt sich durch Zusatz von etwas Quarz zur Mühle verhüten. Taucht man diese fehlerhaften Gegenstände in Wasser und brennt sie noch einmal, so wird die Glasur glatt. Gußgrund muß gleichmäßig dünn aufgetragen und scharf eingebrannt werden, so daß er sich mit dem Messer nicht mehr abkratzen läßt.

Die Deckemaille muß gut stehen und dementsprechend gemahlen sein. Unvorsichtige Verwendung von Stellmitteln kann alle möglichen Fehler verursachen; so wird z. B. die Emaille matt, wenn man zuviel Bittersalz gebraucht hat. Es setzt sich nämlich in der Emaille zu Natriumsulfat um, das dann auskristallisiert. Zu viel Soda, Pottasche und Bittersalz rufen ferner Blasenbildung am Rand hervor. Zu feine Mahlung der Emaille verursacht Rissigwerden. Doch gibt es Emaille, die nur dann richtigen Glanz bekommen, wenn sie fein gemahlen werden. Stücke, die zu schnell trocknen, ferner Hohlgeschirre, reißen innen gern, weil die Feuchtigkeit schwer entweichen kann. Man muß sie beim Brennen aufrechtstellen oder, wenn verkehrt, auf eine Schiene. Ein Mittel gegen das Reißen ist ein kleiner Zusatz von Magnesia und Soda zur Mühle. Haarrisse bilden sich, wenn sich die Grundglasur zu stark dehnt und dadurch die Weißglasur zerreißt. Je härter die Glasur ist, desto weniger dehnt sie sich aus, desto mehr neigt sie allerdings, namentlich an den Rändern, zum Abspringen. Eine Gußgrundglasur darf nicht zu kieselsäurereich sein, will man das Abplatzen infolge zu starker Ausdehnung des Eisens vermeiden.

Wenn Glasuren beim Brennen blind werden, so rührt das daher, daß infolge einer Undichtigkeit der Muffel Gase in den Ofen treten. Sehr gefürchtet ist dieser Fehler in der Kochgeschirr- und Schilderfabrikation. Er entsteht durch Ausscheidung vorher gelöster Deckstoffe (Tonerde, Aluminiumfluorid) und kann durch eine Verminderung derselben oder Zusatz von Borax verhindert werden. Wenn die Glasur beim Einbrennen der Schrift oder des Dekors pockig wird, so ist meist die Weißglasur zu weich gegenüber dem Grund. Wie Bittersalz, kann auch schwefelsäurehaltiges Eisenoxyd Ausschlag bei brauner Emaille verursachen, ebenso unreines Chromoxyd bei grüner Emaille.

Schließlich kann auch das Brennen zahlreiche Fehler im Gefolge haben. Zu große Hitze verursacht Schaumigwerden, zu schwache Hitze gibt bei Grund stets durchgebranntes Geschirr oder ruft Abplatzen hervor. Brennwerkzeuge müssen stets geschärft sein, um zu große Brennzeichen zu vermeiden. Durch verkehrtes Richten des Geschirrs entstehen Sprünge, die meist erst während des Gebrauchs zum Vorschein kommen und ein allmähliches Abbröckeln verursachen.

Beschädigungen des Geschirrs beim Transport lassen sich natürlich durch sachgemäße Verpackung leicht vermeiden. Emaillegeschirr soll nicht wie Eisen, sondern wie Glas oder Porzellan behandelt werden.

Statistisches. Die Emaillindustrie hat sich zu hoher Blüte entfaltet. Viele Hüttenwerke und Eisengießereien, ferner auch elektrotechnische Fabriken haben Emaillieranstalten als Nebenzweig. Man zählt in Deutschland 282 und in Österreich-Ungarn 64 Emaillierwerke (Adreßbuch Europas, Emaillindustrie, Verlag Die Glashütte, Dresden 1914). Die wichtigste Gruppe bilden die Blechstanz- und Emaillierwerke, die sich in Deutschland und den Hauptstaaten zu einem festen Verband zusammengeschlossen haben. Es sind deswegen von dieser Gruppe Produktions- und Betriebsdaten bekanntgeworden (Kalender für die Eisenemailindustrie 1913):

Deutschland produziert jährlich gegen 90 Millionen *kg* Fertigemailleware = 65 Millionen M. Es verbraucht hierzu gegen 90 Millionen *kg* Feinblech im ungefähren Wert von 20 Millionen M. Über 60 Millionen M. Aktienkapital sind in Deutschlands größeren Emailleaktiengesellschaften niedergelegt. Insgesamt dürften gegen 31000 Arbeiter in der deutschen Blechemailindustrie tätig sein.

Österreich-Ungarns Jahresproduktion kann auf 34 Millionen *kg* = 28 Millionen K geschätzt werden. Der Blechverbrauch kann mit 32 Millionen *kg* = 9½ Millionen K angenommen werden. Die österreichische Emaillindustrie beschäftigt gegen 9500, die ungarische gegen 5000 Arbeiter, insgesamt 14500 Arbeiter.

Die deutsche und österreichisch-ungarische Emaillindustrie brauchen jährlich gegen 7 Millionen *kg* Borax, 1 Million *kg* Zinnoxid, 3 Millionen *kg* Soda, 1 Million *kg* Salpeter, 12 Millionen *kg* Feldspat und Quarz.

Frankreichs Jahresproduktion beträgt gegen 13 Millionen *kg* im ungefähren Wert von 20 Millionen Fr. Blechverbrauch hierzu ca. 12 Millionen *kg*, beschäftigte Arbeiterzahl gegen 5800.

Die Jahresproduktion der Schweizer Werke kann mit 4 Millionen *kg* angenommen werden, die Belgiens mit über 10 Millionen *kg*.

Diese Ziffern sind aber zumeist Syndikatziffern, die wirkliche volkswirtschaftliche Bedeutung ist weit größer.

Literatur: V. BRAUSE, Der Emailliermeister, 1911. — EYER, Eisenemaillierung. Leipzig 1906. — EYER, Anlagen und Einrichtungen eines Emaillierwerkes. Leipzig 1913. — GRÜNWALD, Theorie und Praxis der Blech- und Gußemailindustrie. Leipzig 1908. — GRÜNWALD, Kalender für die Eisenemailindustrie. Leipzig 1913. — GRÜNWALD, Theorie und Praxis der Blech- und Gußemailindustrie. — Glashütte 1910 und 1911. — KITZIG, Das Emaillieren. Leipzig 1907. — LUTSMER, Das Email. Leipzig 1892. — RANDAU, Die Fabrikation des Emails. Leipzig und Wien 1909. — SCHÄFER, Emaille und ihre Anwendung in der chemischen Industrie. *Z. angew. Ch.* 1915, 419. — E. A. SCHOTT, Muffelöfen für Emaillierzwecke. *St. u. E.* 1910, Nr. 36. — VOGELGESANG, Lehrbuch der Eisenemailk. Braunschweig 1851.

Eyer.

Emanosol (M. L. B.). Quadratische Tabletten aus kochsalzhaltiger Soda mit geringem Gehalt an Radiumsalz (Aktivität 125 M.-E.); empfohlen zur Darstellung von Bädern (1907).

Zernik.

Embarin (Heyden). Nach D. R. P. 216267 hergestellte sterile, klare, hellgelbe, 62 ⅓%ige Lösung von mercurisalicylsulfonsaurem Natrium mit 0,5% Acoïn. Hg-Gehalt 0,03 g im *ccm*.

Im Handel in gebrauchsfertigen Ampullen. 1911 zur Injektion bei Lues empfohlen. Zur Kur sind 10–15 Injektionen von je einer Ampulle zu 1,2 *ccm* Inhalt in Zwischenpausen von 2–3 Tagen erforderlich.

Zernik.

Emetin, $C_{26}H_{27}(OCH_3)_4(OH)N_2$, ist ein wirksamer Bestandteil der Brechwurzel (*Radix ipecacuanhae*) von *Cephaelis ipecacuanha* (Brasilien, Neu-Granada). Es bildet ein weißes, amorphes Pulver vom *Schmelzp.* 74°. $[\alpha]_D -32,7^\circ$. Das Alkaloid ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Benzol, kaum in Benzin, fast unlöslich in Wasser. Es ist eine 2wertige Base, die Lackmuspapier stark bläut, bitter schmeckt und giftig ist. Die Lösungen färben sich am Sonnenlicht schnell gelb. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Molybdänsäure intensiv smaragdgrün gefärbt. Die Salze krystallisieren zum Teil sehr gut. Sie schmecken süßlich-bitter, nicht kratzend. Das Chlorhydrat, $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HCl + 8H_2O$, krystallisiert in farblosen Nadeln, das Bromhydrat, $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HBr + 4H_2O$, in weißen Nadelchen, die sich bei 21° in 49 T. Wasser, sehr leicht in heißem Wasser, wenig in kaltem Alkohol lösen. Emetin gibt bei der Oxydation 6,7-Dimethoxyisochinolin-

1-carbonsäure, m-Hemipinsäure, $\begin{array}{c} CH_3-O- \\ CH_3-O- \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \begin{array}{c} CO_2H \\ CO_2H \end{array}$, sowie deren Imid, und ist als Derivat eines Dimethoxyisochinolins aufzufassen (O. HESSE, *A.* 405, 1 [1914]; A. WINDAUS und L. HERMANN, *B.* 47, 1470 [1914]; F. H. CARR und F. L. PYMAN, *Soc.* 105, 1591 [1914]; J. J. DOBBIE und J. J. FOX, *Soc.* 105, 1639 [1914]).

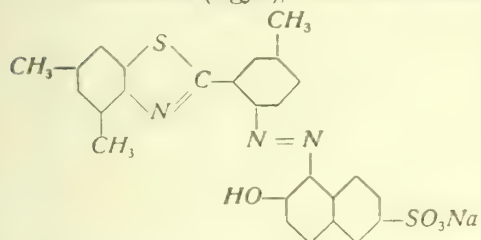
Zur Darstellung wird das entfettete Pulver der Wurzel mit Salzsäure extrahiert. Zur Abscheidung der Base dient zweckmäßig das Bromhydrat (W. G. WHIFFEN, *D. R. P.* 99090). Darstellung im kleinen s. O. HESSE, l. c.; Gehaltsbestimmung: KELLER, *Z. anal. Ch.* **32**, 262; G. KOTTMAYER, *ibid.* **32**, 263. Die Droge enthält höchstens 1,62% Emetin, neben diesem noch Cephaelin, Psychotrin und sehr geringe Mengen Ipecamin und Hydroipecamin. Der Gehalt schwankt je nach der Sorte der Droge (Carthagenarinde, Riorinde etc.; cf. P. SIEDLER, *B. D. Pharm. Ges.* **12**, 78 [1902]).

Emetin dient als Brechmittel (Dosis 0,005–0,01 g), als Expectorans und Antipyreticum bei Lungenentzündung (Dosis 0,001–0,002 g). Während Cephaelin stärker als Emetin wirkt, ist Psychotrin wirkungslos (LEWIN, *Pharm. Journ.* [4] **16**, 642 [1908]). Amöbendysenterie wird durch Emetinsalze prompt zur Heilung gebracht (ROGERS, *Pharm. Journ.* [4] **35**, 294, 300 [1912]).

G. Cohn.

Eminrot (*Agfa*), 1891 von SCHULTZ und SANSONE erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus Isodehydrothiometaxylinidin und β -Naphtholsulfosäure S (*Z. angew. Ch.* **1896**, 680). Rotes Pulver, färbt Wolle ziemlich egal, mäßig licht-, ziemlich walk-, gut schwefel- und alkali- und sehr dekatur- und waschecht; auch für Seide, Halbwolle und Halbseide brauchbar.

Ristenpart.



Emodin, Trioxymethylantrachinon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_3$, bildet orangefarbene, seidenglanzende Nadeln vom Schmelzpt. 254–255°; aus verdünnter Essigsäure krystallisiert es mit 1 Mol. H_2O . In heißem Alkohol, Äther und Eisessig ist es reichlich löslich. Verdünnte Alkalien lösen die Verbindung mit kirschroter Farbe. Ihre Triacetylverbindung krystallisiert in gelben, bei 193° schmelzenden Nadeln.

Emodin ist ein Begleiter der Chrysophansäure in der Rhabarberwurzel (O. HESSE, *A.* **309**, 41 [1899]) und kommt ferner in der Cascarrinde von *Rhamnus Purshiana*, ferner als Glykosid Frangulin in *Rhamnus Frangula* L. vor. Der Name leitet sich von Rheum Emodi, einer Rhabarberart, ab. Zur Darstellung behandelt man das Gemisch von Chrysophansäure und Emodin mit Pottaschelösung, wobei nur letzteres in Lösung geht. Auch aus Frangula- und Cascarrinde kann es erhalten werden.

Anwendung findet Emodin als Abführmittel. Dosis 0,1 g. Die bekannte Wirkung der genannten Drogen beruht zum Teil auf seiner Anwesenheit.

G. Cohn.

Empyroform (*Schering*). Nach *D. R. P.* 184269 bzw. 186885 hergestelltes Produkt der Einwirkung von Formaldehyd auf Buchenholzteer. Graubraunes Pulver von relativ schwachem Teergeruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und in Alkalien. 1903 als geruch- und verhältnismäßig reizloser Teerersatz empfohlen; besitzt allerdings auch nicht mehr die volle Teerwirkung.

Zernik.

Emulsion s. Fermente.

Endo- und exothermisch. Endothermisch sind solche chemische Reaktionen, welche unter Wärmebindung verlaufen, z. B. die Stickoxydbildung; exothermische Reaktionen entwickeln Wärme. Gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik werden durch Temperaturerhöhung endothermische Umsetzungen begünstigt, exothermische zurückgedrängt.

K. Arndt.

Endotin s. Tuberkulinpräparate.

Zernik.

Énésol (CLIN, COMAR & CIE., Paris) s. Arsenverbindungen, organische (Bd. I, 583).

Zernik.

Enfleurage s. Riechstoffe.

Englichgelb ist identisch mit Casselergelb (Bd. II, 697).

Enlevagen s. Druckerei (Bd. IV, 91).

Entfärbungskohle s. Kohlenstoff und Bd. II, 670.

Enthaarungsmittel, Depilatorien. Zu unterscheiden sind mechanisch und chemisch wirkende Mittel. Zur ersten Gruppe gehören Harzpflaster und Harzstifte; sie werden in schwach erwärmtem Zustand aufgebracht und reißen beim Wiederabnehmen nach dem Erkalten die Haare nebst Wurzel mit. Die chemischen Enthaarungsmittel enthalten als wirksamen Bestandteil Ätzkalk, Auripigment, Schwefelcalcium, Schwefelbarium, Schwefelstrontium, auch Natriumsulphhydrat oder Schwefeleber bzw. Kombinationen von einzelnen dieser Präparate unter Zugabe von indifferenten Stoffen. Die Pulver werden mit Wasser zu einem Brei verrührt und dieser auf die zu enthaarenden Stellen aufgetragen und auf der Haut eintrocknen gelassen. Während dieser Zeit läßt die Paste die Haare zu einer weichen Masse aufquellen, die beim Abheben der eingetrockneten Paste bzw. beim nachfolgenden Abwaschen mit Wasser leicht und völlig entfernt werden kann.

Als Beispiel der Zusammensetzung einer solchen Paste sei UNNAS Depilatorium angeführt: ein Gemisch aus gleichen Teilen Bariumsulfid, Zinkoxyd und Reisstärke.

Zernik.

Entnebelungseinrichtungen sind Gasreiniger (s. d.), die zur Beseitigung der den Gasen beigemischten Nebel dienen. Unter Nebel versteht man äußerst feine Bläschen oder Tröpfchen, mitunter auch feste Körper, die sich aus heißen Gasen beim Abkühlen ausscheiden und infolge ihrer Feinheit im Schwebезustand verharren. Sie entstehen auch durch Einwirkung von Gasen aufeinander, z. B. von Salzsäure und Ammoniak oder von Salzsäure und Wasserdampf. Bei den Entnebelungseinrichtungen ist zu unterscheiden, ob die Nebel aus an und für sich unschädlichen Bestandteilen wie Wasser herrühren oder aber Säuren, Gifte, Staub bzw. verwertbare Teile enthalten. Im ersten Fall wird erwärmte trockene Luft zugeführt, die den Nebel umso schneller auflöst, je feiner er ist. Dieser Luftzuführung dienen Exhaustoren (s. d.) zusammen mit besonderen Heizkörpern (Entnebelungseinrichtungen von SCHILDE, Hersfeld, DANNEBERG & QUANDT, Berlin, SIMON, BÜHLER & BAUMANN, Frankfurt a. M., HÖRENZ & IMLE, Dresden). Bei der zweiten Gruppe der Nebel hängt die Art der Beseitigung davon ab, ob die Gewinnung der Säuren, Gifte, Staubteilchen etc. lohnend ist. Ist dies nicht der Fall, so sucht man wie im ersten Fall durch Zufuhr möglichst erhitzter Luft die Nebel aufzulösen, im übrigen aber sie so weit zu verdünnen, daß sie bei der Abführung in die Schlotte nicht mehr gesundheitsschädlich wirken. Der nebelhaltige Gasstrom kann selbst zum Ansaugen von frischer Luft benutzt werden wie bei den Dissipatoren (Bd. IV, 45). Im andern Fall werden die Nebel niedergeschlagen und teils als Flüssigkeiten, teils als feste, staubförmige Körper gewonnen. Am zweckmäßigsten verfährt man so, daß man die Temperatur der Nebelgase abwechselnd erhöht und erniedrigt, u. zw. mit nicht zu schroffen Übergängen. Es lösen sich dann die feinsten Nebel beim Erhitzen auf und schlagen sich beim Abkühlen auf den größeren Teilchen nieder. Hierbei wirken die Kühlflächen als Anziehungspunkte für das Kondensat, namentlich wenn sie sich bereits mit Flüssigkeit beladen haben, u. zw. umso intensiver, je näher sie aneinander liegen. Bei senkrechten Kühlern treten die Gase am besten oben ein und unten aus, weil hierdurch die Gasverteilung begünstigt wird.

Die Oberflächenanziehung (Adhäsion) wird in sehr zahlreichen Ausführungen zum Niederschlagen der Nebel verwendet. Platten, Bleche, Zweige, Steine, Koks, Späne, Rohrstücke, Körner, Fasern, Gewebe, Siebe etc., kurz Körper mit möglichst großer Oberfläche werden entweder für sich verwendet oder mit Flüssigkeiten

berieselt, am geeignetsten mit den Kondensaten (s. auch Kondensationsapparate). Die Niederschlagskörper der kleineren Abmessungen wirken als Gasfilter (s. d.); sie können nicht mehr berieselt werden, ohne die Durchgänge zu verlegen und damit den Durchgangswiderstand zu steigern, also den Kraftverbrauch unökonomisch zu gestalten.

Schließlich mag noch auf Waschapparate hingewiesen werden, bei denen wie bei den Standardwäschern der Leuchtgasfabriken ein um eine horizontale Achse sich drehendes Sieb die sich mit Flüssigkeit tränkenden Flächen dem Gas darbietet, ferner auf die senkrechten Wascher der *Bamag* und von *FELD*, wo sich die Flüssigkeit etagenweise zu einem Schleier zerteilt und dem Gas darbietet, auf die vielen Streudüsenapparate, wie sie besonders von *GEBRÜDER KÖRTING* ausgebildet worden sind.

Soll die Änderung der Stromrichtung zum Niederschlagen der Nebelteilchen verwendet werden, so muß der Ablenkungswinkel möglichst groß sein und die Richtungsänderung möglichst oft wiederholt werden; ferner muß das Kondensat dem Gasstrom unmittelbar nach der Bildung entzogen werden, am besten durch fast geschlossene Rinnen, und endlich muß der Gasstrom in möglichst viele Teile zerlegt werden, um die Druckverluste zu verringern. Dies ist besonders wichtig bei den Abdampfentölern. *SCHIFF & STERN*, Leipzig, (Abb. 243) schaffen durch Wellblecheinsätze mit kreisförmigen Einrollungen neutrale, sozusagen windstille Zonen, in denen sich die Ölteilchen aus dem Dampfstrom niederschlagen, um dann nach unten abgeführt zu werden. Die Apparate eignen sich auch für Entölung von Preßluft. Soll dem Kesseldampf mitgerissenes Kesselwasser entzogen werden, so

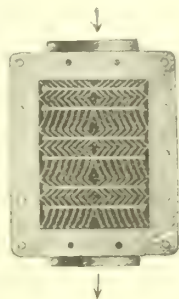


Abb. 243.
Abdampfentöler
von *SCHIFF & STERN*, Leipzig.

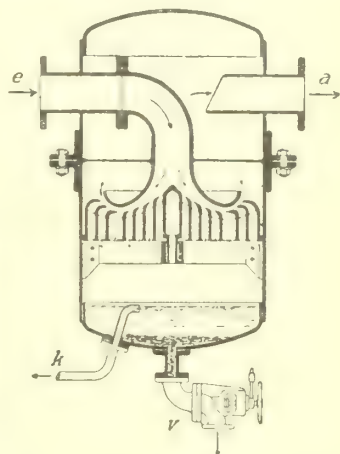


Abb. 244. Frischdampfreiniger
von *O. Loss G. M. B. H.*, Char-
lottenburg: *e* Dampfeintritt;
a Dampfaustritt; *k* Kondensat-
abfluß; *v* Abschlammventil.

wird von *O. Loss G. M. B. H.*, Charlottenburg, ein Frischdampfreiniger (Abb. 244) verwendet, bestehend aus einem in 2 Rundkanäle sich spaltenden Kanal mit Auffangevorrichtungen für die mitgerissene Flüssigkeit (s. auch Abscheider, Bd. I, 25). Man kondensiert ferner die Nebel durch rein mechanische Bearbeitung, z. B. durch energisches Rühren mittels durchbrochener oder zusammenhängender Flügel; der Effekt ist ähnlich dem der Gaszentrifugen (s. d.), wo die Bläschen in Flüssigkeitsflächen übergeführt werden, oder der Rundgasreiniger, wo ohne Kraftzufuhr das Gas gezwungen wird, einen Spiralweg zu durchschreiten und die schwereren Teilchen auszuscheiden. Beachtung verdient der Generatorgasreiniger von *SMITH* (*Chem. Apparatur* 1914, 129), bei dem ein Glaswollendiaphragma zwischen 2 Metallsieben bei großer Gasgeschwindigkeit eine bessere Wirkung erzielt als bei langsamer. Man muß daher annehmen, daß die Nebelteilchen mechanisch zerrissen werden, falls nicht elektrische Erscheinungen auftreten, wie sie in neuester Zeit zielbewußt von *COTTELL* (s. Blei, Bd. II, 644), *E. MÖLLER* und der *BASF* studiert worden sind (*D. R. P.* 230570, 265964).

Die Entnebelungseinrichtungen sind nicht nur in gesundheitlicher Beziehung sehr wesentlich, da z. B. in den Siedereien, Brauereien, Färbereien, Spinnereien,

Wäschereien die Arbeiter und Arbeitsvorrichtungen durch den Nebelgehalt der Luft stark leiden, sondern auch für viele chemisch-technische Prozesse unentbehrlich, so bei der Verkokung, Leuchtgasdarstellung, Destillation von Flüssigkeiten, bei der Fraktionierung, Kühlung und Kondensation, ferner bei der Darstellung der anorganischen Säuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure. Weitere Vervollkommnungen der Nebelniederschlagung können daher beträchtliche Verbilligungen hervorbringen, und wahrscheinlich ist gerade die elektrische Abscheidung berufen, den Aufwand an Raum, Apparatur- und Betriebskosten zu verringern. — *Rabe.*

Entscheidungsmittel s. Erdöl (Bd. IV, 678).

Entstaubungsanlagen sind Vorrichtungen zur Beseitigung bzw. Verwertung von Staub. Unter Staub versteht man feste Teilchen, die infolge ihrer Feinheit im Schwebezustand gehalten werden können. Der mittlere Durchmesser der Rußteilchen beträgt z. B. nach STARK (Wied. Ann. Phys. Chem. **62**, 353 [1897]) 0,000262 *mm*. Neben pflanzlichen und tierischen Stoffen, besonders in Faserform, kommen Gesteinsteilchen wie Sand, Farben, Salze, Erze und Metalle in Frage. Der Staub ist einerseits in gesundheitlicher Beziehung schädlich, andererseits auch für viele technische Prozesse eine bedeutende Erschwerung. Die Vorrichtungen unterscheiden sich nach dem Medium, mit welchem der Staub in Verbindung steht. Der beim Schleifen von Stein, Glas, Metall, desgleichen bei der Mahlung von Salzen, Getreide, Farben sowie beim Packen solcher Materialien entstehende Staub wird direkt an der Erzeugungsstelle abgesogen (s. auch Gasreiniger). Aus Gasen kann man ihn mittels der am einfachsten erscheinenden Methode der Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit entfernen. Dieses Verfahren wird in den „Staubkammern“ durchgeführt, aber mit nur sehr geringem Erfolg. Erst durch den Einbau von möglichst nahe aneinander liegenden oder stehenden Absetzflächen wird den Staubteilchen günstige Gelegenheit zum Niederschlagen gegeben. Falls die Gase warm sind, empfiehlt es sich, sie in die Kammern oben ein- und unten abzuführen. Die Geschwindigkeit soll möglichst gering gehalten werden. Die Flächen können durch Aufrauung, Aufschichtung von Körpern wie Steinen, Körnern, Geweben od. dgl. ersetzt werden; doch ist hierbei die Staubentnahme, d. h. die Wiederablösung zu berücksichtigen. Die Absetzflächen werden durch Klopfvorrichtungen von Zeit zu Zeit vom Staub befreit, am besten unter gleichzeitiger Ausschaltung der Abteilungen. Die Verstopfung der Zwischenräume (s. auch Gasfilter) vermeidet man durch Bewegung des Filtermaterials in dem Gasstrom entgegengesetzter Richtung sowie Entnahme des verbrauchten und Hinzufügung frischen Materials mittels automatischer Transportvorrichtungen, z. B. mit Schnecken in den Hüttenbetrieben. Oft wird das Niederschlagsmaterial mit passend gewählten Flüssigkeiten (Wasser, Kohlenwasserstoffe) herieselt, sei es um die Zwischenräume ständig frei zu halten, also den Staub unmittelbar nach dem Absitzen fortzuspülen, sei es um ihn anzuziehen, „festzuleimen“. Die Waschprozesse (s. Kondensationsapparate) werden vielfach in Gefäßen durchgeführt, durch deren Flüssigkeit in möglichst feiner Verteilung, oftmals durch energisches Rühren unterstützt, das Staubgas hindurchgedrückt oder -gesogen wird. Auch Düsen, mit der betreffenden Flüssigkeit gespeist, dienen hierzu.

Ein anderer Weg zur Staubbeseitigung besteht im Richtungswechsel des Gasstroms; die Staubteilchen werden hierbei am besten sofort in Absetztaschen oder -rinnen übergeleitet, in denen keine Aufwirbelung mehr eintreten, sondern die Ansammlung zur Weiterverwendung erfolgen kann. Die Auffangung findet am geeignetsten bei der Umlenkung von unten nach oben statt, um der natürlichen Schwere entgegenzukommen, z. B. werden bei Rußfängern vor dem Austritt des

Rauches ins Freie Stoßteller zur Stromumkehrung verwendet. Ein ähnlicher Effekt wird durch andauerndes Entlangströmenlassen der Staubluft an Kreisinnenflächen erreicht (s. Gasreiniger), besonders bei maschineller Rotation des Gases (s. Gaszentrifugen). Auf die Bedeutung von Waschvorrichtungen zur Unterstützung der Zentrifugalwirkung sei hier nur hingewiesen.

Staubteilchen leicht verdampfbarer Substanzen, z. B. Salmiak, lassen sich durch Wiedererhitzen und langsames Abkühlen in kompakte Form überführen. Oftmals ist es aber einfacher, die Bildung des feinen Staubes (Flugstaubes) zu verhindern als ihn niederzuschlagen. So z. B. strebt man jetzt darnach, bei den Röstprozessen das Erz durch die Röstluft nicht mehr aufzuwirbeln, sondern diese getrennt zu führen und vor allen Dingen ihre Geschwindigkeit zu verlangsamen. In neuester Zeit sind vielversprechende Fortschritte mit der elektrischen Niederschlagung nach COTTRELL gemacht worden, besonders in der Reinigung von Hütten- und Hochofengasen (s. Blei, Bd. II, 644 und Entnebelungseinrichtungen).

Die Beseitigung des Staubes aus Flüssigkeiten, z. B. aus Waschwässern, geschieht am einfachsten durch Absetzenlassen, wozu die bewährten Vorrichtungen der Kläranlagen (s. auch Filter) sowie Rieselungsvorrichtungen brauchbar sind.

Die Entstaubung von festen Körpern wird rein mechanisch, z. B. durch Bürsten, Klopfen oder sonstige Erschütterung der Körper vorgenommen. Für Säcke mit pulverigen Bestandteilen, z. B. Zement, Salzen, verwendet man besondere, mit regelbaren Klopfern versehene Maschinen zum Ausklopfen, die mit Auffangevorrichtungen für den Staub versehen sind. Solche Maschinen bauen z. B. W. F. L. BETH und GEBRÜDER SECK. An die Sieb- und Sichtmaschinen mag hier nur kurz erinnert werden. Die Siebe drehen sich entweder und schaffen für den durchfallenden Staub stets reine Flächen oder werden in kurzen Zeiträumen erschüttelt. Bei der Gries- und Dunstputzmaschine von C. G. W. KAPLER wird die Siebwirkung durch einen Luftstrom vervollkommen, der nur die leichtesten Teile vom Sieb abhebt und weiterführt. Bei der sog. „Vakuumreinigung“ wird der den Materialien anhaftende Staub durch einen Luftstrom, der durch eine Luftsauganlage hervorgerufen wird, aufgewirbelt und abgesaugt. Für die chemische Technik handelt es sich um Decken, Wände, Apparate, Fußböden, deren Staubfreiheit unbedingt geboten ist, z. B. bei der Herstellung photographischer Platten, bei den gärungstechnischen Prozessen, bei der Verarbeitung von zuckerhaltigen Stoffen in Konfitürenfabriken, ferner um die Entfernung des Flugstaubes aus den Heizkanälen der Dampfkessel, aus den Maschinen, besonders elektrischen etc. Sehr wesentlich ist die Form der „Mundstücke“, die nicht nur eine energische Staubabführung erreichen, sondern auch Staubaufwirbelung hierbei möglichst ausschließen soll. Durch Exhaustoren mit noch so hoher Tourenzahl wird kein genügendes Vakuum hervorgebracht, wohl aber durch Dampfstrahlexhaustoren, Kolben- oder Membranpumpen, auch durch rotierende Sauger, z. B. die von BORSIG. Die Luftmenge, die durch das Vakuum gesaugt wird, soll möglichst reichlich bemessen werden. Da die Saugluft bei festen oder dicht gewebten Gegenständen hauptsächlich seitlich über die Reinigungsstelle hinwegströmt, verwendet BORSIG zur Verstärkung des Aufwirbelns einen Preßluftstrom, der gleichzeitig zur Vakuumerzeugung dient und den Staub sofort nach der Aufwirbelung absaugt. Zum Auffangen des Staubes dienen entweder taschenartige Filter mit Klopfvorrichtung oder Waschapparate mit Wasserleitungsbetrieb, falls er nicht ins Freie abgeführt werden kann, was für viele Fabrikanlagen das einfachste sein dürfte.

Literatur: GUILLEMAIN, Staubverdichtung. 1911. — HERING, Die Verdichtung des Hüttenrauchs. 1888. — H. JACOBI, Die Preßluftentstäubung in den Eisenbahnen. 1914. *Rabe.*

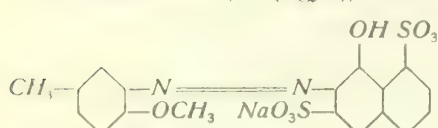
Entwickler s. Photographie unter Entwickler.

Entwicklungsfarben s. Druckerei (Bd. IV, 91) und Färberei.

Enzyme s. Fermente.

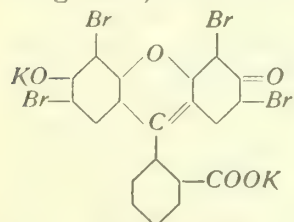
Enzytol (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg), 10% ige wässrige Lösung einer Verbindung von Cholin mit Borsäure, dargestellt nach D. P. a. V 10930, Kl. 12_q vom 2. Juli 1912. In 10facher Verdünnung zur intravenösen Anwendung gegen Krebs und Tuberkulose empfohlen, ev. in Verbindung mit Radiotherapie. *Zernik.*

Eosamin B, G (*Agfa*), 1894 von SCHULTZ erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus

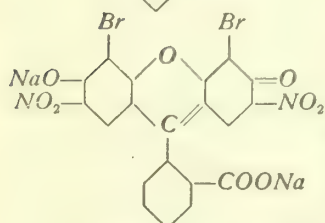
 3-Amino-4-kresolmethyläther und α -Naphthol- ϵ -disulfosäure (SCHULTZ-HEUMANN 4, 751). Rotbraunes Pulver, egalisiert sehr gut auf Wolle und ist sehr lichtecht. Da auch die Schwefel-echtheit sehr gut ist, dient es für zarte Rosa. Die Waschechtheit ist mäßig.

Ristenpart.

Eosine sind saure Pyroninfarbstoffe, u. zw. substituierte Fluoresceine, geeignet für Wolle, Seide, seltener für Baumwolle. Ihre Färbung ist leuchtend rot ($\epsilon\omega\varsigma$ = Morgenröte).

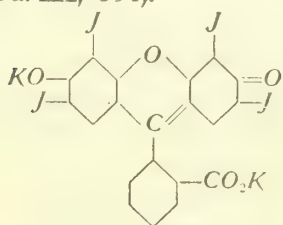


Eosin (Jäger), DH (*Durand*), extra wasserlöslich (*M. L. B.*, *t. Meer*), gelblich (*Agfa*, *Kalle*), G extra, 2G, (*t. Meer*), GGF (*Cassella*), 3J (*Leonhardt*, *Monnet*), I und S extra gelblich (*Bayer*), KS ord. (*Sandoz*), MP (*Agfa*), Y extra (*Schöllkopf*) entstehen durch Bromieren von Fluorescein (*Möhlau-Bucherer* 204).



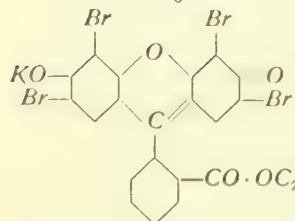
Eosin B (*Leonhardt*, *t. Meer*), BN (*BASF*), BW, DHV (*Durand*), I und S extra bläulich (*Bayer*), -scharlach (*t. Meer*) und B (*Cassella*), 1875 von CARO erfunden, entstehen durch Nitrieren von Dibromfluorescein oder Bromieren von Dinitrofluorescein. Braunes, krystallinisches Pulver

Die Marken 10B (*Cassella*) und bleu (*Sandoz*) sind gleich Cyanosin (*Durand*) (Bd. III, 594).



Die Marke J (*BASF*), 1876 von KUSSMAUL erfunden, ist das Kalium- oder Natriumsalz des Tetraiodfluoresceins (HEUMANN 1, 489).

Braunes Pulver, einer der lichtunechtesten Farbstoffe; auch die übrigen Echtheiten auf Wolle und Seide sind sehr gering. Die Färbung auf Baumwolle, entweder mit Tonerde gebeizt oder in 4–5° Bé. starkem Kochsalzbad, ist ganz wasserunecht. Dient auch zum Färben von Papier, Nahrungsmitteln und als Sensibilisator in der Photographie.



Die Marken S (*BASF*) und spritl. (*M. L. B.*) sind das Kaliumsalz des Äthylesters des Tetrabromfluoresceins. Braunes Pulver, mit grünen Kryställchen durchsetzt, in Alkohol und Wasser schwer löslich, in ersterem mit grünlichgelber, in letzterem mit bräunlichgelber Fluorescenz. Es dient zum Färben von Stanniol.

Die Marke spritl. (*t. Meer*) ist der entsprechende Methylester von ähnlichen Eigenschaften wie die vorige, abgesehen von der Unlöslichkeit in absolutem Alkohol.

Ristenpart.

Eosolsaure Salze (BERLINER CAPSULESFABRIK J. LEHMANN) hießen die nach D. R. P. 94078 hergestellten Salze der Acetylkresottrisulfosäure.

Zur therapeutischen Anwendung wurden s. Z. empfohlen das Calcium eosolicum, ein graues Pulver, als äußerliches und innerliches Antisepticum, ferner das Silbersalz gegen Gonorrhöe und Chininum eosolicum gegen Malaria. *Zernik.*

Eosot (BERLINER CAPSULESFABRIK J. LEHMANN), Kreosotum valerianicum, Gemisch der Baldriansäureester der Phenole des Kreosots; hellgelbe, ölige Flüssigkeit von scharfem Baldriangeruch. Wurde bei Tuberkulose wie Kreosot empfohlen. *Zernik.*

Epicarín (Bayer), β -Oxynaphthyl-o-oxy-m-toluylsäure. Schwachgelbliches Pulver vom *Schmelzp.* 199°, löslich in Alkohol und in fetten Ölen; an der Luft leicht oxydabel. In geringerer Reinheit auch als Epicarinum veterinarium für Tierheilzwecke im Handel. In 10% iger Salbe oder als alkoholische Lösung als minder giftiger Ersatz des β -Naphthols empfohlen (1900).

Darstellung nach *D. R. P.* 117890: Chlormethylsalicylsäure wird in Eisessiglösung mit β -Naphthol kondensiert. *Zernik.*

Epichlorhydrin s. Chlorhydrine (Bd. III, 467).

Epidermin (VALENTINER & SCHWARZ, Leipzig), Salbe aus 1 T. Fluorpseudocumol, 4 T. Difluordiphenyl, 10 T. Vaseline und 85 T. Wollfett; als Heilsalbe empfohlen.

Die Darstellung dieser Fluorverbindungen erfolgt nach *D. R. P.* 96153 durch Einwirkung von HF auf die entsprechenden Diazoniumchloride. *Zernik.*

Epinephrin und **Epirenan** s. Nebennierenpräparate. *Zernik.*

Epinine (BURROUGHS, WELCOME & CO., London), 3,4-Dihydroxyphenyläthylmethylamin, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$; farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 188°; im Handel als schwefligsaures Salz in 1% iger Lösung. Wirkt wie Adrenalin, aber 10mal schwächer. *Zernik.*

Epithol-Gold und **-Silber**, staubfein gepulverte Legierungen aus Kupfer und Zinn; zur Wundbedeckung in der Tierheilkunde empfohlen. Ähnliches Prinzip wie Escalin (s. d.). *Zernik.*

Eradit s. Hydrosulfite.

Eraschwarz F (*Levinstein*) ist gleich Diamantschwarz F (Bd. III, 774). *Ristenpart.*

Erbium s. Erden, seltene (Bd. IV, 567).

Erdalkalien s. Barium (Bd. II, 168), Beryllium (Bd. II, 401), Calcium (Bd. III, 173), Magnesium, Strontium.

Erdbeeräther s. Fruchtäther.

Erden. Hierzu zählen Aluminiumoxyd (Bd. I, 271) sowie die seltenen Erden (s. d.).

Erden, seltene, ist ein Sammelname für eine Reihe von basischen Oxyden, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nur wenig voneinander unterscheiden. Sie umfassen folgende Elemente:

Scandium <i>Sc</i>	44,1	Gadolinium <i>Gd</i>	157,3
Yttrium <i>Y</i>	89,0	Terbium <i>Tb</i>	159,2
Lanthan <i>La</i>	139,0	Dysprosium <i>Dy</i>	162,5
Cer <i>Ce</i>	140,25	Holmium <i>Ho</i>	163,5
Praseodym <i>Pr</i>	140,6	Erbium <i>Er</i>	167,7
Neodym <i>Nd</i>	144,3	Thulium <i>Tu</i>	168,5
Samarium <i>Sm</i>	150,4	Ytterbium <i>Yb</i>	172,0
Europium <i>Eu</i>	152,0	Lutetium <i>Lu</i>	174,0

Alle diese Elemente sind in ihren Verbindungen 3wertig, nur das Cer kann wohldefinierte und unter bestimmten Versuchsbedingungen beständige Salze bilden, in denen es 4wertig auftritt. Höhere Oxyde vom Typus RO_2 oder R_4O_7 sind sonst nur noch beim Praseodym und beim Terbium bekannt.

Geschichtliches. Die Entdeckungsgeschichte der seltenen Erden ist über 100 Jahre alt und bei dem komplizierten Charakter dieser Elemente noch lange nicht abgeschlossen, zumal es an exakten Trennungsmethoden bisher beinahe vollkommen fehlt.

Im Jahre 1794 entdeckte J. GADOLIN in dem später nach ihm benannten Mineral Gadolinit von Ytterby in Schweden eine neue Erde, die von EKEBERG den Namen Yttererde erhielt. Nur wenige Jahre später, im Jahre 1803, wiesen KLAPROTH und, unabhängig von ihm, BERZELIUS und HISINGER nach, daß in dem als Bastnäs-Schwerstein (bei Riddarhyttan in Westmanland in Schweden) bekannten Mineral ein neuer „Mineralkörper“ vorhanden war, der von den Entdeckern „Cerium“ genannt wurde.

Die Yttererde sowohl wie die Cererde waren keineswegs einheitliche Substanzen, sondern enthielten eine ganze Reihe von Edelerden, deren Trennung und Reindarstellung erst allmählich gelang. EKEBERG (1802) wies in der Yttererde Beryllium nach, und BERZELIUS stellte daraus im Jahre 1814 das reine Cer dar. Eine große Förderung erfuhr die Chemie der seltenen Erden durch die zahlreichen Arbeiten von MOSANDER, einem Schüler von BERZELIUS. Nachdem MOSANDER gefunden hatte, daß im Cerit 2 neue Elemente, das Lanthan und das Didym, die Cererde begleiten, zeigte er im Jahre 1843, daß auch die Yttererde komplexer Natur ist, daß sie nämlich aus dem farblosen Oxyd der Yttererde selbst, aus dem gelben Oxyd des Erbiums und dem rosengefärbten Oxyd des Terbiiums besteht.

Dem weiteren Ausbau dieser grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Ceriterden widmeten sich bis zum Jahre 1860 vor allem BUNSEN, MARIGNAC und RAMMELSBERG. In diesem Jahre legten KIRCHHOFF und BUNSEN die Grundgesetze der Spektralanalyse fest und schufen damit ein überaus wichtiges Hilfsmittel für die Trennung und Reindarstellung der Edelerden. Während man früher den Fortschritt einer Trennungsmethode sowie den Reinheitsgrad einer Erde nur mit Hilfe einer mühsamen Äquivalentbestimmung feststellen konnte, hatte man in dem Studium der Absorptionsspektren ein ausgezeichnetes Mittel in der Hand, den Wert eines Trennungsvorganges und die Zusammensetzung eines Erdgemisches sofort zu ermitteln. Die Absorptionsspektren gaben nur bezüglich der gefärbten Salze Aufschluß; erst als man später das Studium der Emissionsspektren aufnahm, zeigte es sich, daß auch die farblosen Erden äußerst charakteristische Spektren, besonders im ultravioletten Teil des Spektrums, geben.

Aus der alten Erbinerde MOSANDERS isolierte MARIGNAC 1878 das Ytterbium, NILSON 1879 das Scandium, das identisch ist mit dem von MENDELEJEFF auf Grund seines periodischen Systems im Jahre 1871 vorausgesagten Ekabor. CLEVE isolierte aus dem Rest der alten Erbinerde im Jahre 1879 das Neoerbium, das Holmium und das Thulium. Auf dem Gebiet der Ceriterden arbeiteten in dieser Zeit DELAFONTAINE und LECOQ DE BOISBAUDRAN; letzterer entdeckte 1879 das Samarium im sibirischen Samarskit.

Die bisherigen Trennungsmethoden beruhten auf der verschiedenen Basizität der einzelnen Erden; nur selten wurden Methoden angewendet, welche sich auf Löslichkeitsunterschiede der Salze gründeten. Erst AUER VON WELSBACH führte in die Chemie der seltenen Erden die fraktionierte Krystallisation leicht löslicher Doppelsalze ein und trennte das Didym mit Hilfe der Ammonium- und Natriumdoppelnitrate in das Neodym und Praseodym (*M.* 6, 477 [1885]). Im nächsten Jahre entdeckte LECOQ DE BOISBAUDRAN das Dysprosium und erweiterte unsere Kenntnis über das von MARIGNAC im Jahre 1880 gefundene Gadolinium. An der Entdeckung und

Gewinnung des Europiums sind verschiedene Forscher beteiligt; besser bekannt wurde es erst durch die Arbeiten von URBAIN und LACOMBE.

Unabhängig voneinander isolierten im Jahre 1909 AUER VON WELSBACH und URBAIN aus dem alten Ytterbium 2 neue Elemente, die jener Aldebaranium und Cassiopeium, dieser Lutetium und Neoytterbium nannte.

Die letzten Jahrzehnte brachten überhaupt eine Fülle von interessanten Tatsachen aus der Chemie der Edelerden. BRAUNER bestimmte mit Hilfe der modernsten Mittel die Äquivalentgewichte, K. A. HOFMANN gab eine neue Erklärung der höchst interessanten Reflexionsspektren, URBAIN machte sich besonders um die Chemie der Erbinerden verdient, und R. J. MEYER untersuchte Chemie und Darstellungsmethoden der Scandinerde. Auch die Arbeiten von MUTHMANN, O. HAUSER sowie von F. WIRTH brachten eine ganze Reihe wissenschaftlicher Tatsachen aus der Chemie der Erden, insbesondere vom physikalisch-chemischen und vom analytischen Standpunkt aus.

Vorkommen. Infolge der großen Verwandtschaft der einzelnen Erden zueinander kommen die Edelerden nie vereinzelt vor, sondern alle Mineralien, welche überhaupt Erden führen, enthalten stets eine ganze Reihe der Erden in isomorpher Mischung. Nur das Scandium scheint eine Ausnahme von dieser Erfahrungstatsache zu machen.

Die seltenen Erden kommen stets in Erstarrungsgesteinen oder in den kristallinen Schiefen vor; vorzugsweise kommen Gneis und Granit (Pegmatit) in Betracht. Sekundär findet man die seltenen Erden auch in alluvialen Sanden (Monazitsand). Cerit- und Yttererden sind auf der Erde ziemlich verbreitet; jedoch sind die betreffenden Mineralien, die größere Mengen der Erden führen, nur an ganz bestimmten Orten zu finden. Als Hauptfundort solcher Mineralien kommt Schweden (Bastnäs, Ytterby) und Norwegen (Arendal, Hitterö, Säterstalen), der Ural und der Bayrische Wald in Betracht. Die Hauptvorkommen der Sande sind in den Vereinigten Staaten Nord- und Südcarolina, Virginia, Colorado und Texas, in Südamerika Brasilien.

Nachstehend eine Übersicht der wichtigsten Mineralien:

A. Mineralien, die vorzugsweise Ceriterden enthalten.

1. Cerit, ein Silicat der Ceriterden mit 60–70% Ceriterden. Bastnäsgrube bei Ryddarhyttan in Schweden. Kommt im Gneis vor. *Spez. Gew.* 4,9–5. Nebenbestandteile: Eisen, Calcium, Yttererden. Aufschluß: Heiße Salzsäure.

2. Orthit, ein Calcium-Aluminiumsilicat der Ceriterden (15–30%). Orthit ist ein Gemengteil von Graniten, Syeniten und Dioriten. *Spez. Gew.* 3–4. Aufschluß: heiße Salzsäure.

3. Monazit, ein Phosphat der Ceriterden RPO_4 mit 60% Ceriterden, 3–4% Yttererden und aufbereitet 5% Thorerde. Sehr wichtig für die technische Darstellung des Thors und der seltenen Erden. Gelbe, monokline Körner. *Spez. Gew.* 5. Weit verbreitet in Sandschichten, die durch einen natürlichen Zersetzungs- und Schlämungsprozeß von Tiefengesteinen entstanden sind. Aufschluß: 3–4fache Menge konz. Schwefelsäure.

4. Äschynit, Ytrocercit, Melanocercit und viele andere Mineralien, die wegen ihrer Seltenheit für technische Zwecke überhaupt nicht in Betracht kommen.

B. Mineralien, die vorzugsweise Yttererden enthalten.

1. Gadolinit, ein Silicat der Yttererden (40%) mit 5–15% Ceriterden. Eignet sich besonders zur Darstellung der Yttria, des Gadoliniums, der Terbinerden und des Ytterbiums. *Spez. Gew.* 4–4,5. Fundort Norwegen und Westaustralien. Aufschluß: Salzsäure.

2. Xenotim, ein Phosphat der Yttria mit 60–65% Yttererden; dient zur Darstellung der ungefärbten Yttererden. *Spez. Gew.* 4,5. Nebenbestandteile: Uran und Thor. Aufschluß: Schwefelsäure.

3. Euxenit, ein Niobat (Tantalat) und Titanat der Erden. Fundort Südnorwegen in Pegmatitgängen. *Spez. Gew.* 4,6–5. Enthält 30% Yttererden, 3% Ceriterden, 25% Titansäure und 25–30% Niob- und Tantalsäure. Aufschluß: Natriumbisulfat.

4. Außerdem enthalten noch wesentliche Mengen Yttererden: Der Yttrialith (45%), der Fergussonit (30–40%), ein Niobat (Tantalat) der Yttererden, der Keilhaut (10%), ein Titanat der Yttria, der Samarskit (20%), ein Pyroniobat (Tantalat) der Yttererden und des Samariums, sowie der Ytrotantalit, der neben 18% Yttererden 45% Tantalsäure enthält.

Allgemeine Charakteristik. Nach den bisherigen Untersuchungen unterscheiden sich die einzelnen Glieder der Edelerden in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nur wenig voneinander. Die Löslichkeitswerte, z. B. der Sulfate, Oxalate in Wasser und Säuren sind insgesamt von der gleichen Größenordnung, auch die thermochemischen Daten sind, soweit sie, wie z. B. die Bildungswärmen der Oxyde, bekannt sind, nur wenig voneinander verschieden. Nichtsdestoweniger hat jedes Element seine scharf ausgeprägten, charakteristischen Eigenschaften, die nur zu oft durch das stets gemeinsame Auftreten verdeckt werden. Dies gilt bekanntlich auch für die 5wertigen Metallsäuren, die in reinem Zustand ganz andere Eigenschaften besitzen als im Gemisch.

Die früher geäußerte Ansicht, daß in den einzelnen Mineralien die Edelerden in einem konstanten Mengenverhältnis auftreten, konnte nicht aufrecht erhalten werden. Die einzelnen Elemente können sich in den Mineralien offenbar vertreten, manche Mineralien sind Glieder einer isomorphen Mischungsreihe, die sich nur durch eine andere Zusammensetzung der Basen und des Säurerestes unterscheiden. Als Säurerest kommt neben der Kiesel- und Phosphorsäure die Titansäure sowie Niob- und Tantsäure in Betracht. Nach ihrem Vorkommen im Erstarrungsgestein und in den krystallinen Schiefern, sowie nach ihrer Zusammensetzung sind die erdenführenden Mineralien krystallinisch erstarrte Schmelzen. Ihr gemeinsames Vorkommen ist in der gleichen Basizität ihrer Oxyde begründet, und diese läßt wieder auf eine gemeinsame Genesis schließen.

Gruppenteilung. Gewöhnlich ist in den Mineralien eine bestimmte Anzahl Erden Hauptgruppe, eine andere Nebenbestandteil. Der Cerit enthält z. B. große Mengen von Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym und Samarium und nur wenige der schwächer basischen Erden, der Gadolinit oder Ytterbit enthält dagegen etwa 50% sog. Yttererden und nur 5% Ceriterden. Dieses differenzierte Vorkommen, das sich nicht nur auf diese beiden Mineralien beschränkt, hat schon bei der Entdeckung der Erden zu der Unterscheidung von Ceriterden und Yttererden geführt. Diese Gruppenteilung ist zwar von dem natürlichen Vorkommen der beiden Reihen abgeleitet worden, der innere Grund liegt jedoch darin, daß die chemischen Eigenschaften der Elemente der einzelnen Gruppen sehr ähnlich sind und — besonders die Basizitäts- und Löslichkeitswerte — bei manchen Salzen von denen der anderen Gruppen abweichen. Doch tritt auch hierin kein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Gruppen auf; die Differenzen sind nur quantitativer Natur, insbesondere zeigt sich dies bei den entsprechenden Endgliedern der Reihen, die einen Übergang vermitteln. In der Gruppe der Yttererden hat man noch die Terbinerden, die Erbin- und Ytterbinerden zu unterscheiden, so daß wir zu folgender Systematik kommen:

Ceriterden.

Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium.

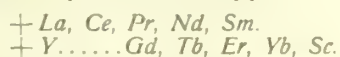
Yttererden.

1. Terbinerden: Europium, Gadolinium, Terbium.
2. Erbinerden: Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium.
3. Ytterbinerden: Neoytterbium, Lutetium.
4. Yttrium.
5. Scandium.

Basizität. Ihrem chemischen Charakter nach gehören die Erden zu den relativ starken Basen. Sie stehen den basischen Elementen der zweiten Gruppe, den alka-

lischen Erden, nahe, so daß sie bezüglich der Elektroaffinität den Platz zwischen diesen Elementen und dem Aluminium ausfüllen. Wie die alkalischen Erden bilden auch die Edelerden infolge ihrer starken Basizität selbst mit den Anionen schwacher Säuren, wie Kohlensäure, neutrale Salze. Ihre stärkste Base, das Lanthanoxyd, löscht sich mit Wasser unter erheblicher Wärmeentwicklung ab und nimmt aus der Luft Kohlensäure auf; das Sulfat dieser Erde geht nur nach tagelangem stärksten Glühen in das Oxyd über, eine Eigenschaft, die es mit dem Yttriumsulfat teilt und die den stark basischen Charakter dieser Erden deutlich zeigt.

Die Ähnlichkeit mit den alkalischen Erden zeigt sich auch darin, daß die Oxalate in Wasser und Säuren schwer löslich sind und daß auch die Carbide der Erden mit Wasser vorzugsweise Acetylen und deren Homologe entwickeln und nicht Methan wie Aluminiumcarbid. Nach BRAUNER bilden die Erden bezüglich ihrer relativen Basizität, gemessen an der Hydrolysierungsgeschwindigkeit ihrer Sulfate, keine kontinuierliche Reihe, sondern 2 parallele Gruppen



An das Scandium schließen sich dann die schwächeren Basen an, das Thor, das 4wertige Cer und das Zirkon.

Aus den Leitfähigkeitswerten der Chloride, aus der Tatsache, daß die Sulfate bei 25° in verdünnter wässriger Lösung nur wenig hydrolytisch gespalten sind und daß sie sich erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur völlig zersetzen, sowie aus der hohen Bildungswärme der Oxyde geht zweifellos hervor, daß die seltenen Erden in der Gruppe der 3wertigen Metalle die stärksten Basenbildner sind.

Wertigkeit. Obwohl das rein chemische Verhalten der Erden die Annahme von 2wertigen Elementen rechtfertigen würde, gehören die seltenen Erden unzweifelhaft zu den 3wertigen Grundstoffen. Die von HILLEBRAND bestimmten Atomwärmen der Metalle der Ceriterden, die Molekulargewichtsbestimmungen der Chloride, die Leitfähigkeitswerte der Chloride in wässriger Lösung sprechen unbedingt für die Annahme 3wertiger Elemente.

Stellung im periodischen System. Im periodischen System bilden die Erden, ebenso wie Eisen, Kobalt und Nickel und die Platinmetalle, eine Gruppe für sich, u. zw. zwischen dem Barium (137) und dem Tantal (182).

Löslichkeit. Bezüglich der Löslichkeit der Salze in Wasser und Säuren gilt ganz allgemein, daß die Oxalate, Fluoride, Carbonate, Phosphate und Chromate schwer löslich in Wasser sind; die genauen Zahlen sind bei den einzelnen Salzen angegeben. Infolge der Neigung der Erden, sich gegenseitig isomorph zu vertreten, ändern sich jedoch die Löslichkeitswerte ganz erheblich, wenn ein Gemisch von Erden zum Ausfallen oder Auskrystallisieren gebracht wird. Die Fällungs- und Krystallisationsmethoden führen daher nur nach häufigerer Wiederholung zum Ziel. Während die Erden, besonders die stärker basischen Ceriterden, zur Komplexbildung nicht geneigt sind, sind sie, u. zw. vorzugsweise die Ceriterden, in hohem Maße befähigt, Doppelsalze zu bilden, die ausgezeichnet krystallisieren und infolge ihrer differenzierten Löslichkeit bei der Trennung und Reindarstellung Verwendung finden.

Darstellung der seltenen Erden.

1. Ausgangsmaterial. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceriterden kommt vorzugsweise der Monazitsand in Betracht. Er enthält im aufbereiteten Zustand neben 5% Thorerde etwa 60% Ceriterden und 3–4% Yttererden. Da bei uns in Deutschland alljährlich etwa 3000 t Monazitsand verarbeitet werden und die

dabei als Nebenprodukt gewonnenen Erden noch nicht vollkommen in der Technik zur Verwendung kommen, sind Ceriterden massenhaft und verhältnismäßig billig zu haben.

Will man, z. B. für wissenschaftliche Zwecke, Erbinerden verarbeiten, so geht man am besten vom Euxenit oder vom Xenotim aus. Für farblose Yttererden kommt neben den Endlaugen der Ceriterdendarstellung aus den Monazitsandabfällen mit Hilfe der Magnesiumdoppelnitrate Gadolinit, Samarskit und Yttrotitanit in Betracht. Samarskit kann mit gutem Erfolg auch auf Samarium, Wolframit auf Scandium verarbeitet werden. Es empfiehlt sich, die Roherden aus den Mineralien stets selbst herzustellen und sie nicht bei Fabriken zu kaufen, da der Preis für solche Rohprodukte, so z. B. für technisches Lanthan-, für Yttrium- und Erbiumsulfat in keinem Verhältnis zu dem tatsächlichen Wert steht, zumal die Gewinnung der Rohprodukte sehr einfach ist.

Aufschluß. Das ausgewählte Mineral wird fein gepulvert und mit etwas Wasser zu einem dicken Brei angerührt. Den Aufschluß nimmt man am besten mit der 5–6fachen Menge *konz.* Schwefelsäure vor. In der Technik benutzt man zum Abrauchen gußeiserne Schalen, zur Analyse im Laboratorium gebraucht man besser Platingefäße. Man nimmt 5–10 g Mineral und erhitzt unter häufigem Rühren 12 Stunden auf etwa 300°. Die Schwefelsäure darf nicht ganz abgeraucht werden, damit keine wasserfreien, sondern saure Sulfate entstehen können. Nach dem Erkalten trägt man die Masse allmählich in kaltes Wasser ein und schüttelt sofort gut um, damit die Sulfate durch Hydratation nicht zusammenbacken.

Hat man Titanate, Niobate und Tantalate zu verarbeiten, so kann der Aufschluß auch durch Schmelzen mit der 7fachen Menge Natriumbisulfat (wasserfrei) bewirkt werden, wobei man von Zeit zu Zeit einige Tropfen *konz.* Schwefelsäure hinzufügt. Handelt es sich um Silicate, so scheidet man nach dem Aufschluß die Kieselsäure durch wiederholtes Eindampfen unlöslich ab. Auch die eben erwähnten Erdsäuren müssen aus der Lösung der Erden entfernt werden. Der größte Teil des Niobs und Tantals scheidet sich schon, entsprechend der geringen Basizität der 5wertigen Erdsäuren, in der Kälte unlöslich ab, der Rest wird zusammen mit dem Titan durch längeres Kochen am Rückflußkühler (5–6 Stunden) abgeschieden. Ist nach dem Abfiltrieren der Säuren noch etwas Titan in Lösung, was durch die Wasserstoffsuperoxydreaktion – Gelbfärbung – leicht nachgewiesen werden kann, so gibt man tropfenweise verdünntes Ammoniak hinzu, jedoch nur so viel, daß die Lösung noch deutlich sauer reagiert, und kocht weiter.

Nach Abscheidung der Metallsäuren leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung, um das vorhandene Blei zu fällen, wobei sich zugleich der letzte Rest des Titans abscheidet. Sind viel Magnesium, Calcium und Alkalien in der Lösung, so fällt man die Erden zunächst mit Ammoniak unter Zusatz von Chlorammon aus. Die gewaschenen Hydroxyde löst man in wenig Salzsäure und fällt nun die Erden mit Oxalsäure bei 60–70°, nachdem man vorher das Eisen oxydiert hat. Die Lösung soll ungefähr $\frac{1}{2}$ bezüglich der Salzsäure sein. Konzentriertere Säuren wirken merklich lösend auf die Oxalate besonders der Ceriterden ein. Ganz falsche Resultate würde man bekommen, wenn man die Fällung aus einer etwa 6fach normalen Schwefelsäure vornehmen wollte. Eine solche Säure wandelt nach F. WIRTH (*Z. anorg. Ch.* 58, 210 [1908]; 76, 174 [1912]) die Erdoxalate in die Sulfate um, die beim Auswaschen in Lösung gehen würden. Da überschüssige Oxalsäure die Löslichkeit der Oxalate in Säuren ganz erheblich herabdrückt, ist ein großer Überschuß an Oxalsäure absolut notwendig, um die Fällung vollkommen zu gestalten.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure ist die Fällung der Erden mit Oxalsäure nicht ganz quantitativ, da die Fällung aus einer stärker sauren Lösung vorgenommen werden muß. Die Phosphate der Erden sind nämlich in verdünnten Säuren ebenfalls unlöslich und würden daher ausfallen, wenn man die Acidität der Lösung durch Ammoniak oder Magnesia verringern würde. Auch ist der Oxalatniederschlag der Erden immer mit Phosphaten verunreinigt, so daß man die Fällung wiederholen muß.

Ist viel Uranylsalz in Lösung, so arbeitet man zweckmäßig mit einem großen Überschuß von Ammonoxalat, da sich sonst die Erdoxalate unter Bildung von Salzen komplexer Uranyloxalsäuren lösen würden. Ferner ist noch zu bemerken, daß sich mit den Erden auch das gesamte Thor abscheidet, während Titan und Zirkon in Lösung bleiben.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die gesamten Erden als Sulfate aus der schwefelsauren Lösung abzuscheiden. Die wasserfreien Sulfate bilden nämlich bei 0° stark übersättigte wässrige Lösungen, aus denen beim Erwärmen Sulfathydrate auskrystallisieren. Da die Sulfate der Yttererden in Wasser ziemlich löslich sind, kann die Sulfatmethode als Abscheidungsmittel der Gesamterden nicht empfohlen werden, zumal sich Sulfate weit schwieriger in die Oxyde überführen lassen als die Oxalate.

Hat man unter Berücksichtigung obiger Gesichtspunkte sämtliche Erden als Oxalate abgeschieden, so müssen diese zunächst in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Kocht man die Oxalate unter Zusatz von etwas Manganonitrat mit *konz.* Salpetersäure, so werden sie in Nitrate verwandelt. Ferner kann man die Oxalate durch längeres Kochen mit Kalilauge in die säurelöslichen Hydroxyde überführen. Am bequemsten ist es jedoch, die Oxalate durch Glühen in die Oxyde zu verwandeln. Das Verhalten und die Farbe der Oxyde gibt über die Zusammensetzung des Gemisches einigen Aufschluß. Enthält nämlich das Gemisch mehr als 50% CeO_2 , so ist es in Salzsäure oder Salpetersäure nicht mehr klar löslich. In diesem Fall kocht man es mit Säure und 10% igem Wasserstoffsuperoxyd. Führt auch — besonders bei Anwesenheit von Thorerde — dieses Mittel zu keiner klaren Lösung und kann das Unlösliche kein Titandioxyd, keine Tantal- und Niobsäure sein, so müssen die Oxyde durch Abrauchen mit *konz.* Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Bei Gegenwart von Cer ist die *konz.* Lösung infolge Bildung von Cerisalz dunkelrot gefärbt; beim Verdünnen mit Wasser tritt Entfärbung durch Reduktion ein.

Das Erdgemisch zeigt bei Anwesenheit von Praseodym und Cer eine zimtbraune Färbung, ceriterdenfreie Gemische sind meistens durch Terbium gelb gefärbt. Enthält das Gemenge viel Erbinerden, so zeigen die Oxyde eine rötlichgelbe Färbung.

Gruppentrennung. Die Weiterverarbeitung der Lösung hängt nun ganz von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Ist dieses unbekannt und gibt die weiter unten zu besprechende spektralanalytische Prüfung sowie die Bestimmung des Äquivalentgewichts auch keinen sicheren Aufschluß, so zerlegt man das Gemisch in die Hauptgruppen. Dies bewirkt man:

1. Durch die verschiedene Löslichkeit der Alkalidoppelsulfate in einer Natriumsulfatlösung. Man kann dadurch die Erden in 3 Gruppen trennen:

- a) Erden, die sehr schwer lösliche Doppelsulfate bilden: Ceriterden, Scandium;
- b) Erden, die Doppelsulfate von mittlerer Löslichkeit bilden: die Terbinerden;
- c) Erden, die leicht lösliche Doppelsulfate bilden: die Ytterbin- und Erbinerden sowie Yttrium.

Zur Ausführung der Trennung gibt man bei 35° zu einer 10% igen Nitratlösung unter starkem Rühren gepulvertes Natriumsulfat und läßt ein paar Tage stehen, wobei sich die Sulfate als kristallinische Krusten abscheiden. Gutes Durchrühren befördert die Trennung, die gelbe Neodymbande darf nach der Trennung nicht mehr in der Lösung zu sehen sein. Nach dem Abfiltrieren der Doppelsulfate kann man durch allmähliches Eindampfen der Lösung eine Zerlegung der Yttererden in mehrere Untergruppen erzielen. Die Methode eignet sich vor allem zu einer nahezu restlosen Befreiung der Yttererden von den Ceriterden. Diese selbst fallen stark mit Terbinerden vermischt aus. Speziell wird das Verfahren zur Trennung des Samariums vom Gadolinium angewendet. Die Doppelsulfate wandelt man durch Kochen mit Kalilauge in Hydroxyde um.

2. Mittels der Carbonate nach DROSSBACH (B. 33, 3506 [1901]).

Der Autor empfiehlt, bei großem Überschuß der Ceriterden (Monazitsanden) die Rohtrennung mit Hilfe der Carbonate auszuführen. Die Ceriterdencarbonate sind ebenso wie die der Yttererden in 50% iger Kaliumcarbonatlösung leicht löslich; auch die Erdoxalate werden dadurch leicht gelöst. Gießt man diese Lösung in viel Wasser, so fallen die Ceriterdencarbonate aus, die Yttererden bleiben in Lösung.

3. Mittels der Äthylsulfate.

Auch die fraktionierte Krystallisation der Äthylsulfate eignet sich nach URBAIN (*Ch. Ztrbl.* 1900, I, 516) sehr gut zur Rohtrennung der Erden. Am schwersten löslich sind die Ceriterden, dann folgen die Terbin-, Erbin- und Ytterbinerden. Die Methode eignet sich besonders gut zur Trennung der eigentlichen Yttererden, nachdem diese durch die Kaliumsulfatfällung von den Ceriterden befreit wurden. Man stellt die Äthylsulfate durch doppelte Umsetzung von Bariumäthylsulfat mit den Sulfaten dar.

4. Mittels Basen.

Die Anwendung basischer Methoden gestattet ebenfalls eine Gruppentrennung. Man wendet zur Fällung der Erden Ammoniak, Natronlauge oder Magnesia an, worauf die Erden nach Maßgabe ihrer Basizität ausfallen. Auch das Oxydverfahren, das von AUER VON WELSBACH ausgearbeitet wurde, kann zur Gruppentrennung verwendet werden.

5. Durch die Magnesiumdoppelnitrate.

Nimmt man die Trennung der Erden mit Hilfe der fraktionierten Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate vor, so braucht eine Gruppentrennung nicht ausgeführt zu werden, da in diesem Fall sämtliche Yttererden in den Endlaugen, die nicht mehr krystallisierbar sind, zurückbleiben. Nur wenn das Ausgangsmaterial beträchtliche Mengen von Yttererden enthält und die Fraktionierung der Ceriterden mit Hilfe einer basischen Methode vorgenommen werden soll, ist die vorherige Abtrennung der Yttererden unbedingt notwendig, da besonders Terbium und Yttrium störend wirken und sich in die einzelnen Fraktionen einschleichen.

Trennungsmethoden der einzelnen Erden. Die Verfahren, welche für die Reindarstellung der einzelnen Erden in Betracht kommen, führen erst bei wiederholter Anwendung zum Ziel. Auch müssen gewöhnlich mehrere Methoden kombiniert werden, um spektralreine Salze zu gewinnen.

Zur Trennung benutzt man entweder die verschiedene Löslichkeit gut krystallisierender Salze und Doppelsalze oder die verschiedene Basizität der Oxyde.

Auf letzterer Methode beruhen alle Verfahren, die Erden mit Hilfe von verdünntem Ammoniak, Lauge oder Magnesia in eine Reihe von Fraktionen zu bringen. Ganz allgemein fällt die schwächere Base zuerst aus, wenn man zu einer neutralen Lösung eine zur Fällung aller Erden unzureichende Menge Ammoniak gibt, da das Ionenprodukt des Hydroxyds einer schwächeren Base naturgemäß viel kleiner sein muß als das Ionenprodukt einer starken Base. Beruht doch die Stärke einer Base auf der Anwesenheit möglichst vieler OH-Ionen in der Lösung. Auf dem gleichen Prinzip beruht die fraktionierte Zersetzung der Nitrate. Die Salze schwächerer Basen zersetzen sich bei tieferen Temperaturen als die stärkerer Basen. Während man bei der Scheidung der Ceriterden den Krystallisationsmethoden entschieden den Vorzug gibt, benutzt man bei der Trennung der Yttererden basische Methoden, da die sirupösen Lösungen der Yttererden nur schlecht krystallisieren.

Infolge der Fähigkeit des Cers, leicht in den 4wertigen Zustand überzugehen, nimmt dieses Element bei der Trennung eine Sonderstellung ein. Die Reindarstellung des Cers soll daher auch gesondert besprochen werden.

Trennung und Reindarstellung der Ceriterden.

I. Certrennungsmethoden.

1. Chlormethode von MOSANDER, modifiziert von HAUSER und WIRTH (*Z. anal. Ch.* 48, 679 [1909]).

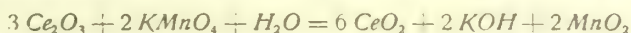
Man fällt die Erden (60 g) mit Ammoniak, entfernt durch Kochen den Ammoniaküberschuß, gibt 40 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zur Lösung und leitet $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden Chlor durch die Suspension der Hydroxyde und Peroxyde. Die 3wertigen Erden, insbesondere Lanthan und Neodym, gehen in Lösung, Cer bleibt als braunes Peroxyd zurück. Die Methode ist besonders geeignet zur Darstellung völlig cerfreier Erden; will man auch reines Cer erhalten, so muß die Trennung wiederholt werden.

2. Mittels Ceriammoniumnitrat.

AUER VON WELSBACH (*M.* 5, 508) gibt zur stark salpetersauren Lösung der Oxyde 100 g Ammoniumnitrat und dampft so lange ein, bis sich die roten Krystalle des in Salpetersäure schwer löslichen Ceriammoniumnitrats auszuschcheiden beginnen. Nach dem Erkalten werden die erhaltenen Krystalle aus starker Salpetersäure umkrystallisiert. Nach dieser Methode gelingt es jedoch nicht, sämtliches Cer aus der Lösung zu entfernen.

3. Kaliumpermanganatmethode.

Besser gelingt dies mit der Kaliumpermanganatmethode, die besonders von MUTHMANN (*B.* 31, 1718; *A.* 331, 1) und DROSSBACH (*B.* 29, 2452 und *D. R. P.* 143106, *Ch. Ztrbl.* 1903, II, 270) gut ausgearbeitet wurde. Man neutralisiert die Lösung, gibt Zinkoxyd, Natronlauge oder Soda hinzu und dann in der Kälte so viel Kaliumpermanganat, bis die Lösung dauernd rot gefärbt ist. Nach der Gleichung



wird das Cer durch die hinzugefügte Base quantitativ gefällt. Will man das Cer in reiner Form abscheiden, so muß man die anwesende Menge des Cers vorher nach v. KNORRE ermitteln und den Alkalizusatz darnach bemessen. MEYER und SCHWEITZER (*Z. anorg. Ch.* 54, 105 [1907]) lassen die neutrale Ceriterdenlösung bei 70° zu einer π_{10} -Kaliumpermanganatlösung fließen, in der Magnesiumoxyd suspendiert ist. Das Filtrat ist dann frei von Cer, der Niederschlag wird mit konz. Salzsäure in Lösung gebracht und daraus das Cer als Oxalat gefällt.

4. Durch Hydrolyse der Cerisalze.

Außer den vorstehenden Methoden kommen noch solche in Betracht, die auf der Hydrolysierbarkeit der Cerisalze beruhen. HERRMANN und BUNSEN (*Ges. Abh.* 3, 378) zersetzen das Cerisulfat, BRAUNER (*M.* 3, 486; 6, 785) das Cerinitrat. Diese an sich einfachen und billigen Verfahren müssen wiederholt werden, wenn man reine Cersalze erhalten will.

II. Basische Methoden zur Trennung der Ceriterden.

Von den basischen Methoden kommt hier nur das Oxydverfahren in Betracht. Es wurde von AUER VON WELSBACH (*M.* 4, 630; 5, 508), s. auch SCHOTTLÄNDER (*B.* 25, 378), auf die Trennung des Lanthans vom Didym angewendet. Auch kann man es zur Gruppenscheidung der Ceriterden und Yttererden gebrauchen. Die Methode beruht darauf, daß die positivere Erde, in Form der Oxyde zur Nitratlösung der negativeren Erde gebracht, diese aus der Lösung ausfällt und selbst in Lösung geht. Die schwächeren Basen fallen als basische Salze aus, u. zw. ist die Zusammensetzung der Salze, also das Verhältnis von Base zu Säure, von der Basizität der ausfallenden Erden und von der Menge der zugesetzten Oxyde abhängig. Da mit diesem Verhältnis auch die Löslichkeit variiert — je basischer das Salz ist, umso unlöslicher ist es — kann man leicht die Fraktionen nach ihrer relativen Basizität differenzieren und auf diese Weise die schwächeren Basen in den unlöslichen Teilen anreichern.

Zur Trennung des Lanthans vom Didym werden 100 g Oxyde scharf geglüht, um die Kohlensäure völlig zu entfernen. Man verreibt sie sofort mit 100 *ccm* Wasser zu einem Brei und trägt sie langsam in 800 *ccm* einer Nitratlösung (12,5% Oxyd), die frei von Ammoniumsalzen und freier Salpetersäure sein muß, ein. Man rührt gut um, worauf nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung Reaktion eintritt. Nun erhitzt man unter beständigem Umrühren 1 Stunde auf dem Wasserbad, verdünnt auf 1,5 l und läßt die Masse ruhig absitzen. Nach vollständiger Klärung hebert man die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand mit 800 *ccm* Wasser. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst; beide Lösungen werden dann nach dem gleichen Prinzip weiter fraktioniert, indem man immer die Hälfte der Lösung über die Oxalate in die Oxyde verwandelt und mit diesen Oxyden den andern Teil der Lösung behandelt. Das Lanthan reichert sich als stärkste Base in den Mutterlaugen an.

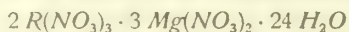
III. Krystallisationsmethoden.

1. Viel wichtiger in der Gruppe der Ceriterden sind die Krystallisationsmethoden. Schon MENDELJEFF (*A.* 168, 45; *B.* 1873, 558) hatte auf die fraktionierte Krystallisation der Ammonium- und Natriumdoppelnitrate als auf eine vorzügliche Trennungsmethode auf dem Gebiet der seltenen Erden hingedeutet; AUER VON WELSBACH (*M.* 6, 477) hatte das Verfahren zuerst praktisch erprobt und mit seiner Hilfe das Didym in seine beiden Komponenten, das Neodym und Praseodym, gespalten. Am schwersten löslich sind die Ammoniumdoppelnitrate des Lanthans



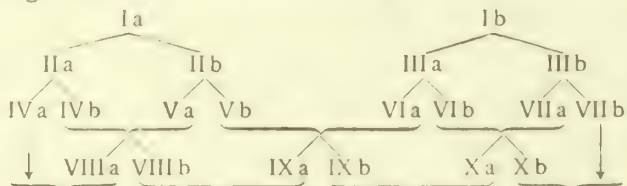
dann folgen Cer, Praseodym, Neodym und Samarium; in der Lösung bleiben die Yttererden. Die Methode eignet sich besonders zur Trennung des Praseodyms vom Lanthan. Nach einer Beobachtung von SCHEELE (*Z. anorg. Ch.* 17, 318) setzt man in diesem Fall der Lösung Ceroammoniumnitrat zu und krystallisiert aus salpetersaurer Lösung weiter. Dann krystallisiert das Lanthansalz praseodymfrei mit einem Teil des Cerdoppelsalzes aus der Lösung aus; Praseodym und Neodym bleiben in Lösung. Krystallisiert später nach der Entfernung des Lanthans das Praseodym aus der Lösung, so ist es nur mehr mit dem Cersalz vergesellschaftet, das leicht abgetrennt werden kann.

2. Am schnellsten gelangt man zu einer Trennung der Ceriterden, wenn man nach DEMARÇAY (*C. r.* 130, 1019, 1185) die Magnesiumdoppelnitrate



anwendet. DROSSBACH (*B.* 35, 2826) modifizierte die Methode, indem er die Trennung nicht in salpetersaurer, sondern in neutraler oder schwach basischer Lösung ausführte. Das Verfahren DROSSBACHS ist bis heute die schnellste und beste Trennungsmethode auf dem Gebiet der Ceriterden.

Zum Lösen des Erdgemisches und der Magnesia verwendet man Salpetersäure. In die saure Flüssigkeit trägt man allmählich Magnesia ein, bis die Flüssigkeit gegen Kongo neutral reagiert. Man verdünnt nun stark mit Wasser und erhitzt zum Sieden, worauf sämtliche Verunreinigungen ausfallen. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, bis sich ein eingetauchter Glasstab nach dem Herausnehmen und Erkalten mit einem dünnen Häutchen überzieht. Ist dies der Fall, dann stellt man die Lösung zur Krystallisation. Man hat bei dieser stets zu beachten, daß sich keine Krystallhaut an der Oberfläche bildet, sondern daß die Krystallisation am Boden der Schale beginnt. Je langsamer die Krystallisation vor sich geht, umsomehr Erfolg hat sie, da nur dann die Erden gemäß ihrer differenzierten Löslichkeit abgeschieden werden. Hat sich ungefähr $\frac{1}{3}$ der gesamten Menge in großen Krystallen abgeschieden, so gießt man die Mutterlauge ab. Man verarbeitet nun die Krystalle Ia und die Lösung Ib in der Art weiter, daß man die Lösung eindampft und durch Krystallisation abermals 2 Fraktionen, Krystalle IIIa und Mutterlauge IIIb erhält. Die Krystalle Ia löst man in wenig Wasser und erhält aus ihnen durch teilweise Krystallisation die Krystalle IIa und die Lösung IIb; IIIa und IIb haben nun, wovon man sich durch ein Spektroskop überzeugen kann, denselben Reinheitsgrad und werden vereinigt. Man erhält auf diese Weise folgendes Krystallisationsschema, in dem a die Krystalle, b die Lösungen bedeuten.



Sind die links stehenden, am schwersten löslichen Anteile, die das gesamte Lanthan enthalten, frei von gefärbten Erden (Spektroskop!), so werden sie aus dem Krystallisationsgang genommen. An ihre Stelle treten dann zuerst gelbgrüne Fraktionen, die aus Praseodym und Neodym bestehen, und im weiteren Verlauf der Krystallisation die rein grünen Salze des Praseodyms. Die mittleren Fraktionen enthalten als Hauptbestandteil Neodym. In den Endlauge n reichern sich das gesamte Samarium und die Yttererden an.

Obwohl diese Methode verhältnismäßig rasch zu annähernd reinen Verbindungen führt, gelingt es nicht, durch sie zu spektralreinen Salzen zu gelangen. Selbst wenn

man sehr große Mengen Rohoxyde (10–20 kg) verarbeitet, enthalten die abgeschiedenen Salze stets noch Spuren der in der Löslichkeitsreihe nachfolgenden Elemente.

Lanthandarstellung. Am leichtesten gelingt es noch, das Lanthan in reinem Zustand abzuscheiden. Von den letzten Spuren fremder Erden reinigt man es durch die „Sulfatmethode“ (MARIGNAC, A. 71, 306; BUNSEN, P. A. 155, 230, 366; MUTHMANN, B. 31, 1718 [1898]). Sie beruht darauf, daß wasserfreies Lanthansulfat mit Eiswasser reichlich übersättigte Lösungen bildet. Erwärmt man diese Lösung auf etwa 30°, so scheidet sich das Enneahydratsulfat ab. Neodymsulfathydrat und besonders das Oktohydrat des Praseodyms sind in Wasser viel leichter löslich. Die Lösung darf nicht viel freie Säure enthalten, da in viel überschüssiger Säure sämtliche Sulfathydrate der Erden beinahe unlöslich sind.

Praseodymdarstellung. Weit schwieriger gestaltet sich die Reindarstellung des Praseodyms. Gute Dienste leistet hier die fraktionierte Krystallisation der Oxalate aus salpetersaurer Lösung, bei der Lanthan in Lösung bleibt. Behandelt man die mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällten Hydroxyde und Peroxyde der Ceriterden mit Chlorgas, so bleibt Cer mit Praseodym unlöslich zurück; Lanthan und Neodym gehen am schnellsten in Lösung (HAUSER und WIRTH, Z. anal. Ch. 49, 679 [1909]).

Neodymdarstellung. Das Neodym reichert man zunächst nach Abstellung der nicht mehr krystallisationsfähigen Anteile bei der fraktionierten Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate in den leichter löslichen Fraktionen möglichst rein an. Zur weiteren Reinigung von Praseodym kann man das oben erwähnte Sulfatverfahren benutzen, da Praseodymsulfat bedeutend leichter löslich in Wasser ist, als Neodymsulfat.

Samariumdarstellung. In den Mutterlaugen der Magnesiumdoppelnitratkrystallisationen ist neben den Yttererden auch das gesamte Samarium enthalten. Von den Yttererden trennt man dieses Element durch die bereits beschriebenen Kaliumsulfatfällungen. Die von LACOMBE (Ch. Ztrbl. 1904, II, 63) eingeführte Krystallisation der Mangandoppelnitrate aus stark salpetersaurer Lösung bewirkt eine schnelle Abtrennung des Neodyms. Von Europium trennt man Samarium am besten nach der Methode von URBAIN und LACOMBE (C. r. 137, 568, 792; 138, 84, 627; 139, 736). Diese Forscher krystallisieren die Magnesiumdoppelnitrate dieser Elemente bei Gegenwart des isomorphen Magnesiumwismutnitrats in salpetersaurer Lösung um. Das Wismutdoppelsalz schiebt sich zwischen das leichter lösliche Samariumdoppelsalz und das schwerer lösliche Europiumdoppelnitrat ein.

Trennung der Terbinerden.

Die vorstehend beschriebene Methode wird auch zur Trennung der Terbinerden benutzt. Fraktioniert man die Nitrate der Terbinerden unter Zusatz von Wismutnitrat weiter, so schiebt sich das Wismutsalz zwischen das Gadolinium und Dysprosium ein, u. zw. enthält die Zwischenfraktion auch das gesamte Terbium, so daß das Terbiumnitrat die gleiche Löslichkeit in Salpetersäure besitzen muß wie das Wismutsalz. Man erzielt also auf diese Weise eine völlige Trennung des Gadoliniums vom Terbium und des Terbiums von den Erbinerden. Um Gadolinium vom Terbium vollständig zu befreien, wendet man noch partielle Fällungen mit verdünntem Ammoniak an: Terbium wird zuerst gefällt, dann folgt Samarium; Gadolinium bleibt in Lösung.

Trennungsmethoden bei den Yttererden.

1. Das klassische Trennungungsverfahren auf dem Gebiet der Yttererden ist die fraktionierte Zersetzung der Nitrate (BAHR und BUNSEN, A. 137, 1 [1866]). Bei der

Ausführung der Methode dampft man die Nitratlösung bis zur Sirupkonsistenz ein und setzt dann das Erhitzen auf dem Sandbad fort, wobei man vor allem für eine gleichmäßige Erhitzung des Gemisches sorgt. Die Nitrate der schwächeren Basen (Ytterbin- und Erbinerden) zersetzen sich unter Bildung von Stickoxyden und basischen Salzen. Nach 1–2stündigem Erhitzen löst man die glasartige Masse in möglichst wenig Wasser auf, worauf sich nach dem Erkalten die basischen Nitrate der schwächeren Basen ausscheiden. Die Mutterlauge wird eingedampft und weiter zersetzt.

2. Auch die fraktionierte Krystallisation der Oxalate und Ammoniumdoppeloalate der Erbin- und Ytterbinerden wird zur Reindarstellung der Yttererden benutzt. (URBAIN, *A. ch.* [7] **19**, 184; AUER VON WELSBACH, *M.* **27**, 935 [1906]; **29**, 181 [1908]).

3. Für die Gruppe der Erbinerden ist neben den bereits beschriebenen basischen Methoden die Krystallisation der Acetylacetonate und Äthylsulfate (URBAIN l. c.) mit Erfolg angewendet worden. Am schwersten löslich ist Yttrium; dann folgen *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tu* und Ytterbium.

4. Für die Darstellung des Yttriums kommt die Fraktionierung der Chromate (MUTHMANN und BÖHM, *B.* **33**, 42) in Betracht. Es fallen zuerst die Chromate der Erbinerden aus, das Yttrium konzentriert sich in den letzten Fällungen. Nach R. J. MEYER (*Z. anorg. Ch.* **80**, 7) ist die Chromatmethode gut geeignet, die Terbinerden vom Yttrium vollständig abzutrennen; doch ist dann die Ausbeute ziemlich schlecht. Nach diesem Autor eignet sich besonders die fraktionierte Hydrolyse der Phthalate – verbunden mit Natriumsulfatfällungen – zur vollkommenen Reinigung des Yttriums.

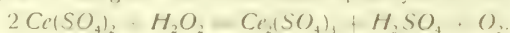
5. Das Scandium wird am besten aus Wolframiten dargestellt (*D. R. P.* 202523, 208355). Zur Abscheidung und Trennung dieser Erde besonders vom Thor kocht man die Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat, worauf sich ein schwerlösliches Doppelsalz, $\text{Sc}_2\text{Na}_8(\text{CO}_3)_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, abscheidet (M. SPETER, *Z. anorg. Ch.* **67**, 409 [1910]). Vom Thor kann man Scandium außerdem durch Fällung der weinsäuren Lösung mit Ammoniak befreien, da der entsprechende Thorkomplex durch Ammoniak auch in der Siedehitze nicht zersetzt wird (R. J. MEYER, *Z. anorg. Ch.* **86**, 257 [1914]).

Bestimmung der seltenen Erden.

1. Die einzelnen Erden werden, wenn es sich nur um die Trennung von Eisen, Magnesium u. s. w. handelt, als Oxalate abgeschieden (s. S. 581), verglüht und als Oxyde gewogen.

2. Cerbestimmung. Man bestimmt das Cer im Gemisch der Erden nach der auf S. 575 angegebenen Methode. 1 Mol. Permanganat entspricht 3 Atomen Cer. Enthält die Lösung in 1/3,2263 g KMnO_4 , so entspricht 1 ccm = 0,010523 g CeO_2 .

3. Genauer ist die Bestimmung des Cers nach v. KNORRE (*Z. angew. Ch.* **10**, 685, 717 [1897]; *B.* **33**, 1924 [1900]). Bei der Ausführung der Methode gibt man in der Kälte zur Cerlösung (0,2 bis 0,3 g Cer) etwa 2 g Ammoniumpersulfat und 10 ccm H_2SO_4 -Schwefelsäure und erhitzt 3 Minuten zum Sieden. Dann kühlt man den Erlenmeyerkolben auf 60° ab, gibt 1 g Persulfat hinzu und kocht wieder 3 bis 4 Minuten. Nach abermaligem Abkühlen auf 60° gibt man noch 1 g des Oxydationsmittels hinzu und kocht 10–15 Minuten, nachdem man vorher 5 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt hat. Man darf nicht zu wenig Säure zugeben, da sich sonst basisches Cerisulfat ausscheidet. Man läßt vollständig erkalten und titriert die gelbe Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur vollständigen Entfärbung:



Einen Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd, den man möglichst vermeiden soll, titriert man sofort mit einer äquivalenten, auf Eisen eingestellten Permanganatlösung zurück. Ist nur wenig Cer in Lösung, so arbeitet man mit einer $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 -Lösung und verdünnt die Wasserstoffsuperoxydlösung ebenfalls so weit, daß 20 ccm der Permanganatlösung 20 ccm H_2O_2 entsprechen. Entspricht z. B. 1 ccm der KMnO_4 -Lösung = 1 ccm der H_2O_2 -Lösung und ferner 1 ccm der KMnO_4 -Lösung = 0,0055 g Fe, und sind 22 ccm H_2O_2 zur Reduktion des Cers und 2 ccm KMnO_4 -Lösung zum Zurücktitrieren des überschüssigen H_2O_2 verbraucht worden, so sind 20 \times 0,014 g Cer = 0,28 g Cer in der Lösung vorhanden.

Äquivalentbestimmung. Will man sich von der Reinheit eines Salzes oder von dem Fortgang einer Trennung überzeugen, so kann man dies – abgesehen von der Untersuchung des Absorptions- und Bogenspektrums – nur durch eine Äquivalentbestimmung erreichen. Am schnellsten und sichersten führt man diese durch die Synthese oder Analyse des wasserfreien Sulfats aus. Man raucht das Oxyd

bei 450° bis zur Gewichtskonstanz mit Schwefelsäure ab. Am besten geschieht dies in einem Luftbad, da Wasserdampf aus der Flamme sofort zersetzend auf die Sulfate einwirkt. Wegen der hygroskopischen Natur der wasserfreien Sulfate müssen alle Wägungen in einem gut verschlossenen Wägegäßen vorgenommen werden. Hierauf wird das Sulfat verglüht, wobei man bei den stärker basischen Erden hohe Temperaturen anwenden muß (>1180°). Ist a die gewogene Menge Oxyd, b die gewogene Menge Sulfat, so ergibt sich: $2R + 48 = a$ und $2R + 288 = b$.

Daraus folgt durch Multiplikation:

$$a(2R + 288) = b(2R + 48); \quad R = \frac{24(ba - b)}{b - a} \quad R = \frac{a \cdot 96}{b - a}.$$

Da die Atomgewichte der Yttererden weit auseinanderliegen, wird die Bestimmung in dieser Gruppe vielfach angewendet.

Spektralanalytische Methoden.

Da wir nur ausnahmsweise spezifische Reaktionen für die einzelnen Erden kennen, sind wir, abgesehen von der Farbe und dem Äquivalentgewicht, auf spektralanalytische Methoden angewiesen, um die Identität und Reinheit einer Erde festzustellen.

1. Absorptionsspektren. Die Lösungen der gefärbten Erdoxyde liefern äußerst charakteristische Absorptionsspektren, die aus scharf abgegrenzten Banden und Linien bestehen und dadurch zur Erkennung und Messung sehr geeignet sind. Am leichtesten läßt sich auf spektralanalytischem Wege Neodym, Praseodym und Erbium nachweisen, da diese Elemente auch in verdünnten Lösungen Banden im optisch sichtbaren Teil des Spektrums geben. Andere gefärbte Erden, wie z. B. Holmium und Thulium, haben die für sie charakteristischen Linien im ultravioletten Teil und werden daher am besten durch die photographische Platte nachgewiesen. Dies gilt auch für schwach sichtbare Linien im optischen Teil des Spektrums, die durch ein Photogramm bei entsprechender Belichtung gut sichtbar werden. Will man den Fortgang einer Krystallisationsmethode verfolgen, so betrachtet man die einzelnen Fraktionen direkt mit einem kleinen Taschenspektroskop. Die Intensität und auch die Lage der Linien und Banden ist abhängig von der Konzentration der Lösung, von der Schichtdicke, von der Temperatur, vom Lösungsmittel und von der Natur des Säurerestes im gelösten Salz. Auch die Anwesenheit verschiedener Erden übt einen erheblichen Einfluß auf die Lage der Linien aus (vgl. darüber SCHOTTLÄNDER, *B.* 25, 569 [1892], und AUER VON WELSBACH, *M.* 29, 181 [1908]).

2. Reflexionsspektren. Salze und Oxyde der gefärbten Erden weisen auch in festem Zustand ihre charakteristischen Absorptionsspektren auf. Während aber die Absorptionsspektren wässriger Lösungen meist Banden mit unscharfen Rändern aufweisen, zeigen die festen Salze im reflektierten Licht einer Bogenlampe ein prachtvolles, aus scharfen Linien bestehendes Absorptionsspektrum (K. A. HOFMANN, *B.* 41, 3783 [1908]; 43, 2631 [1910]; 47, 238 [1914]; *Z. phys. Ch.* 71, 312 [1910]). Nach HOFMANN sind z. B. die Absorptionen der Erbiumverbindungen im sichtbaren Spektralgebiet auf die Wirksamkeit von 3 Elektronen zurückzuführen, deren jedes eine Liniengruppe verursacht, die im Rot, Gelbgrün, Grün, Blau und Violett periodisch wiederkehren. Die den 3 Elektronen zugehörigen Liniengruppen sind zu je dreien durch verhältnismäßig große Abstände von den vorangehenden 3 Liniengruppen getrennt. Diese lichtabsorbierenden Elektronen sind im Sinn der STARKSchen Valenzhypothese als gelockerte Valenzelektronen zu betrachten, die von den chemischen Valenzbindungen nicht unmittelbar betroffen werden.

3. Mittels des von VIERORDT erdachten Doppelspalts kann man die Absorptionsspektren der Erden auch zur quantitativen Gehaltsbestimmung derselben verwenden (vgl. MUTHMANN und STÜTZEL, *B.* 32, 2653 [1899]).

4. Zur Erzeugung der Emissionsspektren, die für feinere Messungen und für die farblosen Erden ausschließlich in Betracht kommen, wendet man nur mehr die Bogenspektren an, da die Funkenspektren zu sehr von den äußeren Umständen

abhängig sind. Man wählt als Meßbereich das Wellenlängengebiet zwischen 3000 und 4000 Å.-E. (Angström-Einheiten) und mißt die erhaltenen Linien mit Hilfe eines Vergleichseisenspektrums.

Spezielle Eigenschaften der Verbindungen der Erden.

Acetate. Die neutralen Acetate der Ceriterden sind in Wasser leicht löslich; schwerer löslich sind die essigsauren Salze der Yttererden. Beim Kochen von neutralen Lösungen der Erden mit Natriumacetat fallen keine basischen Salze aus (Unterschied von Thor, Zirkon und Cerisalzen). Ammoniumacetat löst die Sulfate der Erden auf; ebenso werden dadurch nach URBAIN (*Ch. Ztrbl.* 1896, I, 887) die Oxalate der Yttererden gelöst.

Carbonate. Durch verdünnte Alkalicarbonatlösung werden die Erden als normale Carbonate gefällt. Sie lösen sich jedoch in einem größeren Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Doppelsalzen wieder auf. Bei längerem Stehen scheiden sich diese in schuppenförmigen Blättchen ab, u. zw. sind die Doppelcarbonate der Ceriterden schwerer löslich als die der Yttererden. Durch Wasser werden sowohl die festen Doppelcarbonate wie die Lösungen unter Bildung und Abscheidung der Carbonate zersetzt.

Chloride. Aus wässriger *konz.* Lösung krystallisieren die Chloride der Erden mit 6 Mol. Wasser aus. Erhitzt man sie an der Luft, so bilden sich bei 120° neben wasserfreien Salzen unlösliche Oxychloride. Zur Trennung der Chloride von den Oxychloriden behandelt man sie nach dem D. R. P. 268827 (*Ch. Ztrbl.* 1914, I, 435) der AUERGESELLSCHAFT mit Alkohol, worin sich nur die wasserfreien Chloride lösen, während die Oxychloride zurückbleiben. Die wasserfreien Chloride finden bei der Darstellung der Metalle (s. Ceritmetalle, Bd. III, 338) durch Schmelzelektrolyse Verwendung. Man kann sie auch durch Verbrennen der Sulfide im Chlorstrom oder durch Erhitzen der Oxyde in einem mit Schwefelchlorür beladenen Chlorstrom darstellen. Auch das Abrauchen der wasserhaltigen Chloride mit Chlorammonium führt zu wasserfreien Salzen. Außer in Wasser und Alkohol sind die wasserfreien Chloride in Pyridin löslich, u. zw. ist die Löslichkeit bei den Yttererden bedeutend größer als bei den Ceriterden. Die wasserfreien Chloride addieren Ammoniak und organische Basen, z. B. Pyridin. Im nachstehenden eine Tabelle von MATIGNON (*Ch. Ztrbl.* 1905, II, 101; 1906, II, 1168) und BOURION (*Ch. Ztrbl.* 1910, II, 1360) über die physikalischen Eigenschaften der wasserfreien Chloride.

Tabelle 1.

Wasserfreie Chloride der Elemente	Atomgewicht	Schmelzp. ¹⁾	Spez. Gew.
Lanthan	139,0	890	3,79
Cer.	140,25	848	3,92
Praseodym	140,6	810	4,07
Neodym	144,3	784	4,14
Gadolinium	157,3	628	4,52
Dysprosium	162,5	680	3,67
Ytterbium	172,0	etwa 900	3,98
Yttrium	89,0	" 680	2,80

Fluoride. Versetzt man eine neutrale oder eine *konz.* Lösung der Erden mit Flußsäure oder Fluorammonium, so fallen weiße, in Wasser schwer lösliche Fluoride aus. Unterschied vom Zirkon, das leicht lösliche Fluoride bildet.

Formiate. Die ameisensauren Salze der Cerit- und Terbinerden sind in Wasser schwer, die der übrigen Yttererden leicht löslich. Sie krystallisieren gut, lösen sich in Mineralsäuren und in 10% iger Essigsäure auf

Hydroxyde. Kalilauge, Ammoniak, Cyankaliumlösung und eine Reihe organischer Basen (JEFFERSON, *Ch. Ztrbl.* 1902, II, 478, und HARTWELL, *Ch. Ztrbl.* 1904, I, 53) fällen die Erden vollständig als Hydroxyde aus. Unlöslich im Überschuß und in Chlorammonium. Natriumthiosulfat verursacht keine Fällung. Bei Gegenwart von Weinsäure tritt infolge Komplexbildung Störung ein. Doch verhalten sich die Yttererden anders als die Ceriterden. In der Kälte werden die Ceriterden und Scandium durch Ammoniak bei Gegenwart von weinsaurem Ammonium nicht gefällt, während Yttrium größtenteils als Hydroxyd ausfällt. In der Hitze fällt Lanthan bei Anwendung eines großen Überschusses an Ammoniak nicht aus. Ist dagegen weinsaures Ammonium im Überschuß vorhanden, so wird ein Teil (50–80%) der Ceriterden beim Sieden ausgefällt. Scandium fällt in der Siedehitze bei Anwesenheit von viel weinsaurem Ammonium nahezu quantitativ aus; ist jedoch viel Ammoniak in der Lösung, so fällt auch beim Sieden fast kein Scandium aus.

Die stärker basischen Hydroxyde, z. B. $La(OH)_3$, ziehen an der Luft Kohlensäure an. Beim Verglühen geben sie — abgesehen von Cer, Praseodym und Terbium — die Oxyde vom Typus R_2O_3 .

Nitrate und Doppelnitrate. Sämtliche Erden bilden leicht in Wasser lösliche Nitrate, deren Wassergehalt bei den Ceriterden 6 Mol., bei den Yttererden 3–6 Mol. H_2O beträgt. Die Löslichkeit in Salpetersäure sinkt, von Lanthan ausgehend, in der Reihe der Ceriterden bis zum Gadolinium, um dann bei den Yttererden wieder zu steigen. Beim Erhitzen der Nitrate entstehen basische Salze. Die basischen Salze der Ceriterden sind in Wasser unlöslich, die der Yttererden lösen sich in heißem Wasser leicht auf und krystallisieren daraus beim Erkalten in kleinen Blättchen.

Die Ceriterden bilden mit den Nitraten verschiedener Metalle Doppelsalze, die aus Wasser unzersetzt krystallisieren. Für die Trennung wichtig sind die monoklinen Ammoniumdoppelnitrate vom Typus $R(NO_3)_3 \cdot 2 NH_4NO_3 \cdot 4 H_2O$, die Magnesiumdoppelsalze $2 R(NO_3)_3 \cdot 3 Mg(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$ und die Mangandoppelnitrate $2 R(NO_3)_3 \cdot 3 Mn(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$. Die Doppelnitrate der Yttererden sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus wässerigen und sauren Lösungen zu erhalten. Sie sind ganz enorm in Wasser löslich und bilden damit einen dicken Syrup, der auch nach Monaten keine Krystalle abscheidet.

Oxalate. Die Oxalate der Erden sind ausnahmslos in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und in Oxalsäurelösung schwer löslich, so daß die Oxalsäure als das hauptsächlichste Reagens auf die ganze Gruppe der seltenen Erden anzusprechen ist. Sie sind gut krystallisierte Verbindungen von der Zusammensetzung $R_2(C_2O_4)_3$; der Wassergehalt ist schwankend; es kommen Oxalate mit 7, 9, 11 und 15 Mol. H_2O vor. Saure Oxalate konnten bisher nicht beobachtet werden.

Die Löslichkeit in Wasser haben RIMBACH und SCHUBERT (*Z. phys. Ch.* 67, 183 [1909]) sowie HAUSER und HERZFELD nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Nach diesen Untersuchungen besitzen die Oxalate der Yttererden eine erheblich größere Löslichkeit in Wasser als die Ceriterden. Über die Löslichkeit in Säuren machte zuerst BRAUNER (*Soc.* 73, 951 [1898]) exakte Angaben. Nach BRAUNER steigt die Löslichkeit der Oxalate in Säuren mit der Basizität der Erden. 100 ccm n-Schwefelsäure lösen nach BRAUNER bei 20°:

0,256 g $La_2(C_2O_4)_3$, 0,1726 g $Y_2(C_2O_4)_3$,
0,164 g $Ce_2(C_2O_4)_3$, 0,123 g $Pr_2(C_2O_4)_3$, 0,100 g $Nd_2(C_2O_4)_3$.

In neuerer Zeit haben HAUSER und F. WIRTH (*Z. anal. Ch.* 47, 389 [1908]) bezüglich der Säurelöslichkeit des Lanthan-, Cer- und Samariumoxalats, R. J. MEYER bezüglich des Neodymoxalats genaue Messungen angestellt. F. WIRTH (*Z. anorg. Ch.*

76, 104 [1912]) ergänzte diese Bestimmungen und ermittelte ferner (*Z. anorg. Ch.* 87, 9 [1914]) die Löslichkeit des Scandium- und Yttriumoxalats in Schwefelsäure.

In nachstehenden Tabellen 2 und 3 sind die erhaltenen Werte angegeben. Die Diagramme Abb. 245 und Abb. 246 enthalten die diesbezüglichen Kurven.

Tabelle 2. Löslichkeit der Oxalate in Schwefelsäure; $T = 25^{\circ}$.

Boden- körper	$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$	$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$	$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$	$Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 5 H_2O$					
Normalität der H_2SO_4	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst:									
	g La_2O_3	g Oxalat- anhydrid	g CeO_2	g Oxalat- anhydrid	g Nd_2O_3	g Oxalat- anhydrid	g Sm_2O_3	g Oxalat- anhydrid	g Sc_2O_3	g Oxalat- anhydrid
1	0,2383	0,3962	0,114	0,1802	0,0752	0,1235	0,0627	0,1015	0,0444	0,1148
1,445	—	—	0,1764	0,2788	—	—	0,1114	0,1804	—	—
1,5	0,319	0,5304	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,4417	0,7344	—	—	0,1872	0,3074	0,1392	0,2254	0,0895	0,2314
2,8	—	—	0,46	0,727	—	—	0,240	0,3886	0,1320	0,3413
3,57	0,75	1,247	0,567	0,896	—	—	—	—	0,1625	0,4202
4,32	0,88	1,463	0,7502	1,186	—	—	0,4328	0,7008	0,2008	0,5192
4,86	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2256	0,5834
5	—	—	—	—	0,6603	1,084	—	—	—	—
5,3	1,05	1,746	0,9019	1,425	—	—	—	—	—	—
5,6	1,092	1,8155	—	—	—	—	—	—	—	—
6,175	—	—	—	—	—	—	0,662	1,072	—	—

Tabelle 3.

Bodenkörper	$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 14 H_2O$		$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$		$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$	
Normalität der H_2SO_4	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst:					
	g Er_2O_3	g Oxalat-anhydrid	g Gd_2O_3	g Oxalat-anhydrid	g Y_2O_3	g Oxalat-anhydrid
2,16	0,329	0,5144	0,1883	0,3005	0,2285	0,4469
3,11	0,493	0,7708	0,301	0,4803	0,3471	0,6788
4,32	0,7036	1,1	0,4359	0,6956	0,5309	1,015
4,86	—	—	—	—	0,6205	1,2135
6,17	1,1	1,72	0,707	1,128	—	—

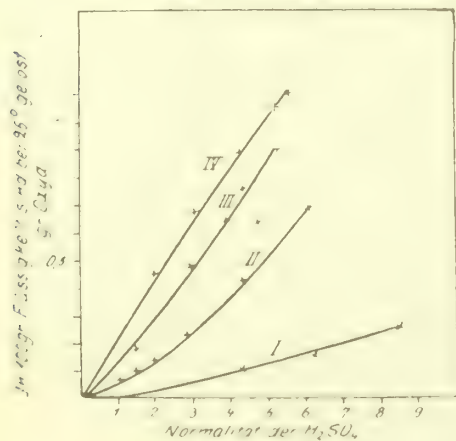


Abb. 245

- I. Löslichkeit von Thoroxalat in H_2SO_4
 II. " " Samariumoxalat in H_2SO_4
 III. " " Cerioxalat in H_2SO_4
 IV. " " Lanthanoxalat in H_2SO_4

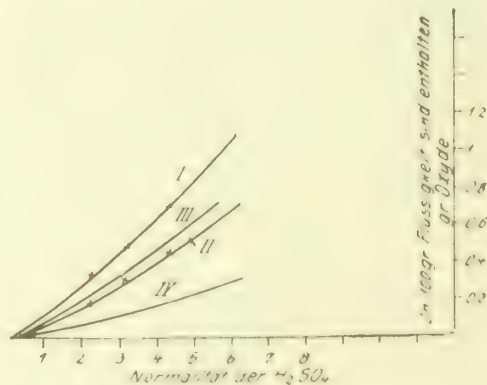


Abb. 246.

- I Löslichkeitskurve des Erbiumoxalats.
 II. " " Gadoliniumoxalats.
 III. " " Yttriumoxalats
 IV. " " Scandiumoxalats.

Aus den Tabellen und Kurven geht hervor, daß das Scandiumoxalat am schwersten und das Lanthanoxalat am leichtesten löslich in Säuren ist. Wendet man eine 4,32 *n*-Schwefelsäure an, so sind bei 25° in 100 g Flüssigkeit gelöst:

0,88 g La_2O_3 , 0,75 g CeO_2 , 0,7 g Er_2O_3 , 0,53 g Y_2O_3 , 0,44 g Gd_2O_3 , 0,43 g Sm_2O_3 , 0,2 g Sc_2O_3 und 0,11 g ThO_2 .

Wie bereits auf S. 572 angegeben wurde, wandelt eine starke Schwefelsäure die Oxalate in Sulfate um. So wird z. B. das Ceroxalat durch Behandlung mit einer Schwefelsäure vom spez. Gew. = 1,17 (ca. 5,6 normal) in das Sulfat umgewandelt. Eine solche Acidität der Lösung muß der Analytiker natürlich vermeiden, da sonst bedeutende Substanzverluste beim Auswaschen eintreten.

Durch überschüssige Oxalsäure wird die Löslichkeit der Oxalate in Säuren bedeutend herabgedrückt, wie zuerst von HAUSER und F. WIRTH (*Z. anal. Ch.* 47, 389 [1908]) gezeigt wurde. Bemerkenswert ist, daß die Löslichkeitserniedrigung in konz. Säure relativ viel größer ist als in der schwächeren, im ersten Fall geht sie bis auf rund $\frac{1}{30}$, im zweiten Grenzfall bis auf $\frac{1}{10}$ des Löslichkeitswertes in der reinen Mineralsäure (s. im Original die Tabellen und Diagramme).

So sind z. B. in 100 g einer Lösung, die bezüglich der Schwefelsäure 2,43 normal ist, 0,1123 g Sc_2O_3 gelöst. Macht man bei gleichem Schwefelsäuregehalt die Lösung bezüglich der freien Oxalsäure „2“, so werden nur 0,0284 g gelöst. Die Löslichkeitserniedrigung beträgt also in diesem Fall = 74,71% (F. WIRTH, *Z. anorg. Ch.* 87, 9 [1914]).

Die Löslichkeitserniedrigung tritt am meisten bei Gegenwart von fester Oxalsäure in die Erscheinung, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 4. Löslichkeit von Cer- und Lanthanoxalat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure; $T = 25^\circ$.

Normalität der H_2SO_4	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst
1,75	0,002 g La_2O_3
4,9	0,077 „ La_2O_3
6,5	0,298 „ La_2O_3
2,2	0,002 „ CeO_2
3,5	0,025 „ CeO_2
4,7	0,067 „ CeO_2
5,5	0,11 „ CeO_2

Über die Löslichkeit der Erdoxalate im Ammoniumoxalat gibt B. BRAUNER (*Ch. Ztrbl.* 1899, I, 822) an, daß sie mit fallender Basizität von *La*, *Pr*, *Nd*, *Ce*, *Y*, *Yb* zum Thor steigt. Ganz allgemein sind die Ceriterden in einer heißen konz. Ammoniumoxalatlösung teilweise löslich, scheiden sich aber beim Erkalten nahezu

quantitativ wieder aus. Dagegen bilden die Yttererdenoxalate mit den Alkalioxalaten wohldefinierte Doppelsalze. Infolge ihrer schwächer basischen Natur sind sie zur Komplexbildung mehr geeignet und nähern sich in dieser Beziehung dem Thor.

In der Literatur sind nur Kaliumdoppeloxalate des Yttriums selbst beschrieben. Nach PRATT und JAMES (*J. A. Ch.* 33, 488 [1911]) existiert bei 25° ein Salz $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 K_2C_2O_4 \cdot 12 H_2O$. AUER VON WELSBACH (*M.* 27, 935 [1906]; 29, 181 [1908]) hat besonders die Ammoniumdoppeloxalate der Yttererden näher untersucht und auch die Löslichkeitsunterschiede festgestellt. Nach F. WIRTH (*Z. anorg. Ch.* 87, 1 [1914]) ist Scandiumoxalat schon in der Kälte in Ammoniumoxalat leicht löslich. Bei Anwesenheit von festem Ammoniumoxalat sind bei 25° in 100 g Flüssigkeit 0,7108 g Oxyd gelöst. Das Scandiumoxalat bildet nach diesem Autor mit den Alkalioxalaten gut kristallisierte Doppelsalze $[Sc(C_2O_4)_3]R_3 \cdot 5 H_2O$, die als Salze der komplexen Scandiumoxalsäure $[Sc(C_2O_4)_3]H_3$ aufzufassen sind.

Oxyde. Die Zusammensetzung der Oxyde der Erden ist im allgemeinen R_2O_3 . Nach MUTHMANN und WEISS (*A.* 331, 1 [1904]) sind die Bildungswärmen der Oxyde ungefähr von der gleichen Größenordnung wie die des Magnesiums und Aluminiums,

Tabelle 5. Bildungswärmen der Erdoxyde im Vergleich zu denen des Magnesium-Aluminium- und Thoroxys.

	1 g entwickelt Cal.	Bildungswärmen	
		pro Mol.	pro Äquivalent
<i>Mg</i>	5870,8	<i>MgO</i> 143,0 Cal.	$\frac{1}{2}$ <i>MgO</i> 71,5 Cal.
<i>Al</i>	7140	Al_2O_3 385,6 „	$\frac{1}{6}$ Al_2O_3 64,3 „
<i>Ce</i>	1603,2	CeO_2 224,6 „	$\frac{1}{4}$ CeO_2 56,1 „
<i>Pr</i>	1466,8	Pr_2O_3 412,4 „	$\frac{1}{6}$ Pr_2O_3 68,7 „
<i>Nd</i>	1506,0	Nd_2O_3 435,1 „	$\frac{1}{6}$ Nd_2O_3 72,5 „
<i>La</i>	1602,1	La_2O_3 444,7 „	$\frac{1}{6}$ La_2O_3 74,1 „
<i>Th</i>	1233	ThO_2 326,0 „	$\frac{1}{4}$ ThO_2 81,5 „
Mischmetall	1655,5	Me_2O_3 535,9 „	$\frac{1}{6}$ Me_2O_3 78,8 „
		40% Ce_2O_3	

Aus der Tabelle 5 geht einerseits hervor, daß man Cerdioxyd mit Aluminiumpulver glatt zu Metall reduzieren kann, nicht aber Neodym, Thor und Lanthan. Jedoch stellt man die Metalle der Erden am besten durch Schmelzelektrolyse der Chloride (s. Ceritmetalle, Bd. III, 338) dar. Das technisch wichtige Mischmetall besitzt also unter den seltenen Erden die größte Verbrennungswärme. Es ist an thermischem Effekt dem Aluminiummetall bedeutend überlegen und eignet sich daher gut als Reduktionsmittel.

Phosphate. Subphosphate. Aus neutraler Lösung fällt Natriumphosphat die Phosphate in Form von flockigen Niederschlägen, die in Mineralsäuren löslich sind. Auch die Subphosphate der Erden werden durch Mineralsäuren leicht gelöst (Unterschied von Thor, Zirkon und Titan vgl. *D. R. P.* 268827 der AUERGESELLSCHAFT).

Sulfide. Die Darstellung der Sulfide gelingt am besten auf trockenem Wege (MUTHMANN, *B.* 32, 3413 [1899]; BILTZ, *B.* 41, 3341 [1908]; *Z. anorg. Ch.* 71, 427 [1911]). Am einfachsten erhält man sie durch Erhitzen der wasserfreien Sulfate im Schwefelwasserstoffstrom. Auch Polysulfide, z. B. LaS_2 , sind bekannt. Die Sulfide werden durch Säuren sofort zersetzt; trockenes Chlor wandelt sie in die wasserfreien Chloride um.

Sulfate und Doppelsulfate. Die Sulfate sind neben den Oxalaten für die Chemie der Erden höchst charakteristische Salze, die aus diesem Grund auch am besten bekannt sind. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; mit steigender Temperatur sinkt dann die Löslichkeit noch mehr herab. Raucht man die Oxyde, Carbonate, Nitrate u. s. w. mit konz. Schwefelsäure bei ungefähr 450° ab, so erhält man die Anhydride, die mit eiskaltem Wasser konz., stark übersättigte Lösungen bilden. Beim Erhitzen solcher Lösungen fallen dann die für die betreffende Temperatur stabilen Hydrate aus. Bei gewöhnlicher Temperatur sind Hydrate mit 8, 9 und 5 Mol. H_2O beständig. I. KOPPEL hat die Existenzbedingungen der verschiedenen Hydrate des Cersulfats festgelegt (*Z. anorg. Ch.* 41, 377 [1904]).

Die Sulfate der Erden haben große Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden und in metastabilen Phasen aufzutreten, die lange Zeit beständig sind. Isomorph, und zwar monoklin krystallisieren die 8-Hydrate des Praseodyms, Neodyms, Gadoliniums, Yttriums und Ytterbiums; das 8-Hydrat des Cerosulfats ist dagegen rhombisch. Isomorph sind ferner die hexagonalen 9-Hydrate des Cers und Lanthans.

Die Sulfattension der Erden hat WÖHLER (*B.* 46, 1726) untersucht, wobei es sich zeigte, daß diese Sulfate mit Ausnahme des Scandiums bei höheren Temperaturen basische Salze von der Zusammensetzung $R_2O_3 \cdot 1 SO_3$ bilden, die erst bei stärkerem Erhitzen in die Oxyde übergehen.

Die Löslichkeit der Sulfathydrate in Wasser ist natürlich sehr von der Temperatur und dem Bodenkörper abhängig. Ordnet man die Sulfate nach ihrer Wasserlöslichkeit bei 25° , so ergibt sich folgende Reihenfolge:

La, Gd, Sm, Nd, Y, Ce, Pr, Er, Yb, Sc (leichtlöslich).

Tabelle 6. Löslichkeit der Erdsulfate in Wasser

Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind bei 25° gelöst	
	Sulfatanhydrid in g	Oxyd in g
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	2,483	1,43 g La_2O_3
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	2,981	1,793 " Gd_2O_3
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	3,426	2,029 " Sm_2O_3
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	5,3	3,089 " Nd_2O_3
$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	5,542	2,686 " Y_2O_3
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	7,6	4,604 " CeO_2
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	11,11	7,913 " Pr_2O_3
$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	11,94	7,339 " Er_2O_3
$Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5 H_2O$	29,52	10,32 " Sc_2O_3

Aus der Tabelle 6 geht hervor, daß die schwächer basischen Elemente der Erden ein viel leichter lösliches Sulfat besitzen als die stärker basischen. Vtterbium und Scandium, die beiden elektronegativen Elemente der Gruppe, bilden auch die am leichtesten löslichen Sulfate, während das stark basische Lanthan ein schwer lösliches Sulfat bildet.

Wie weit sich die Löslichkeit mit der Temperatur ändert, ist aus den Arbeiten von I. KOPPEL (l. c.) bezüglich der verschiedenen Cerosulfate, von MUTHMANN und RÖDIG (B. 31, 1718 [1898]) bezüglich der Ceriterden zu sehen. A. CLEVE (Z. anorg. Ch. 32, 129 [1902]) hat einige Angaben über die Vttererdsulfate, jedoch mit unreinem Material gemacht. Eine zusammenfassende Arbeit über die Löslichkeit der Erdsulfate in Wasser und Säuren findet sich bei F. WIRTH (Z. anorg. Ch. 76, 174 [1912]; 87, 9 [1914]).

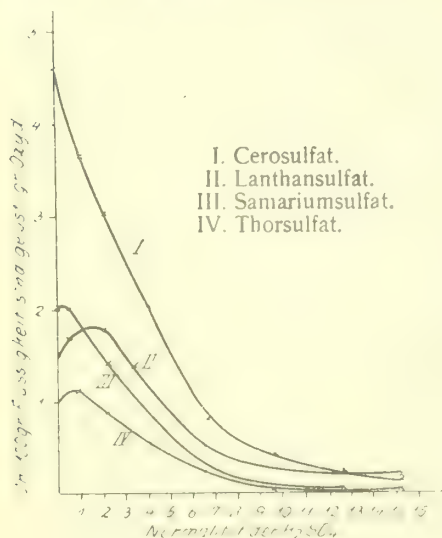


Abb. 247.

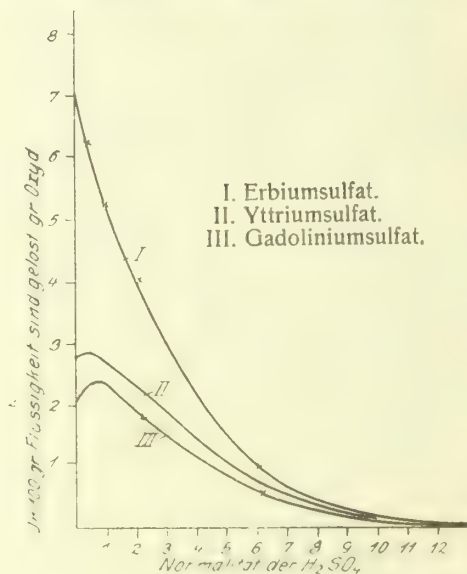


Abb. 248.

Durch überschüssige Schwefelsäure wird die Löslichkeit der Erdsulfate stark herabgesetzt, in einer 13–14*n*-Säure sind sie praktisch unlöslich. Die dabei auftretenden Umwandlungen der Hydrate in wasserärmere Salze sowie die Löslichkeitserniedrigungen sind von F. WIRTH (l. c.) eingehend untersucht worden. In Tabelle 7 und in den Diagrammen Abb. 247 und Abb. 248 sind die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate in Schwefelsäuren bei 25° angegeben.

Mit konz. Schwefelsäure bilden die Sulfate saure Salze, die nach BRAUNER (Z. anorg. Ch. 38, 322 [1904]) die Zusammensetzung $R(\text{SO}_4\text{H})_3$ besitzen. Beim Verdünnen mit Wasser zerfallen sie in die normalen Sulfate und Schwefelsäure. Behandelt man nach F. WIRTH (Z. anorg. Ch. 87, 5 [1914]) das Pentahydrat des Scandiumsulfats mit einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,6, so geht es in Lösung. Nach einiger Zeit fällt dann die farblose Scandiumschwefelsäure $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]\text{H}_3$ aus, deren schwer lösliches Kaliumsalz $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]\text{K}_3$ bereits von NILSON (B. 13, 1430, 1439 [1880]) dargestellt wurde.

Mit Alkalisulfaten geben die seltenen Erden gut krystallisierte Doppelsulfate, von denen die der Ceriterden und des Scandiums in Wasser und besonders in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung schwer löslich sind. Die diesbezüglichen Untersuchungen haben neuerdings JAMES und HOLDEN (Ch. Ztrbl. 1913, II, 22) bezüglich des Yttriumsulfats sowie KEYES und JAMES (Ch. Ztrbl. 1914, I, 1921) bezüglich des Samariums ausgeführt.

Spezielles Verhalten der einzelnen Erden.*Ceriterden.*

Lanthan. Diese Erde liefert bei den Krystallisationsmethoden die schwerst löslichen Fraktionen. Sie ist die stärkste Base unter den Erden. Oxyd und Salze sind reinweiß. Lanthan bildet besonders im violetten und ultravioletten Teil ein äußerst charakteristisches Bogenspektrum, das auch zu seiner Erkennung dient. Fällt man eine Lösung von Lanthanacetat in der Kälte mit Ammoniak und bringt auf den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag etwas festes Jod, so färbt sich allmählich die ganze Masse dunkelblau. Über die Schärfe und Anwendbarkeit der Reaktion s. BILTZ (*B.* 37, 719 [1904]).

Cer. Das Cer unterscheidet sich von sämtlichen Erden dadurch ganz wesentlich, daß es außer der 3wertigen noch eine 4wertige Oxydationsstufe bilden kann. Über die Bestimmung des Cers ist bereits auf S. 575 und 578 das Nötige gesagt worden. Nachgewiesen wird das Cer am besten durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, das es in ein braunes Peroxyd überführt. Kleine Mengen von Cer können nach F. WIRTH (*Ch. Ztg.* 1913, 773) dadurch sehr scharf nachgewiesen werden, daß man zu einer ammoniakalisch weinsäuren Lösung Wasserstoffsuperoxyd gibt und erwärmt. Noch bei Anwesenheit einer Spur Cer tritt eine deutliche Gelbfärbung der Lösung ein.

Die Salze des 3wertigen Cers sind sehr beständig und gleichen in ihren Eigenschaften ganz den Salzen der übrigen Erden. Dagegen wird das Cerohydroxyd an der Luft sofort mißfarbig, färbt sich dunkelviolet und geht schließlich in das reingelbe Cerihydroxyd über. Auch beim Verglühen der Salze des Cers erhält man stets das Cerdioxyd CeO_2 . Dieses ist nach dem Glühen in Säuren unlöslich; raucht man es mit *konz.* Säure ab, so erhält man gelbes Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2$, das in Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure leicht löslich ist. Auch durch Kochen des Cerdioxyds mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd, mit Salzsäure und Jodkalium, mit Schwefelsäure und Hydrochinon wird es unter Bildung von Cerosalzen gelöst. Reduziert man CeO_2 bei hoher Temperatur im Wasserstoffstrom, so erhält man ein dunkelblaues Produkt.

Cerisalze sind ziemlich unbeständig. Sie sind in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten. Verdünnt man eine Cerisulfatlösung stark mit Wasser, so fällt ein blaßgelbes basisches Salz $4 CeO_2 \cdot 3 SO_3 \cdot 12 H_2O$ aus (HAUSER und F. WIRTH, *Z. anorg. Ch.* 60, 242 [1908]). Eine dunkelrote Lösung von Cerichlorid erhält man durch Lösen von Cerhydroxyd in starker Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Die Lösung entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung von Cerochlorid. Am beständigsten in festem Zustand sind die Ceridoppelnitrate der Alkalien von der Zusammensetzung $R_2Ce(NO_3)_6$. Das orangerote Ceriammoniumnitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ krystallisiert aus *konz.* Lösungen der Komponenten. Da es in Salpetersäure unlöslich ist, kann es zur Abscheidung und Anreicherung des Cers gebraucht werden. Die Unbeständigkeit der Cerverbindungen in saurer und neutraler Lösung erklärt sich daraus, daß das Cerion eine große Neigung hat, eine positive Ladung abzugeben und in das Ceroion überzugehen. Cerisulfat besitzt ein hohes, der Übermangansäure naheliegendes Oxydationspotential. In einer 0,1 Mol. enthaltenden Cerisulfatlösung in *n*-Schwefelsäure, die 0,05 Mol. Cerosulfat enthält, zeigt ein glattes Platinblech -1,45 Volt gegenüber der Normalwasserstoffelektrode. Eine Cerisulfatlösung kann also als Oxydationsmittel verwendet werden, da sie Sauerstoff entwickelt bzw. abgeben kann. Cerisalzlösungen werden durch Wasserstoffsuperoxyd, Jodwasserstoff sowie Oxalsäure sofort reduziert.

Ceroverbindungen werden oxydiert:

1. Durch den Luftsauerstoff wird Cero- zu Cerihydroxyd oxydiert. In Kaliumcarbonat gelöste Ceroverbindungen geben beim Schütteln mit Luft Cerperoxyde.
2. Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung gibt Peroxyd.
3. Permanganat in neutraler und basischer Lösung gibt Cerihydroxyd.
4. Chlor in alkalischer Lösung gibt $Ce(OH)_4$.
5. Eindampfen mit starker Salpetersäure liefert Cerisalze.
5. Eindampfen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd oder Wismuttetroxyd liefert ebenfalls Cerisalze.
7. Kochen mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung gibt Cerisulfat (quantitativ).
8. Bei der Elektrolyse von Cerosalzlösungen wird Cer anodisch oxydiert. In neutraler Lösung scheidet sich Cerihydroxyd oder ein basisches Cerisalz ab.

Praseodym. Praseodymsalze sind intensiv grün gefärbt. Sie leiten sich von dem gelben Pr_2O_3 ab. Außerdem existiert noch ein schwarzes Superoxyd PrO_2 und ein schwarzbraunes Oxyd von der ungefähren Zusammensetzung Pr_6O_{11} . Die höheren Oxyde machen aus Jodkalium Jod frei. Praseodym gibt ein außerordentlich scharfes Absorptionsspektrum. Die Hauptlinien liegen bei: λ 596 (schwach), 590 (schwach), 481,1 (stark und scharf), 469 (scharf), 444 (starke, breite Bande). Abb. s. Spektralanalyse.

Neodym. Das Neodym ist neben dem Cer der Hauptbestandteil der Ceriterden, die man aus dem Monazitsand erhält. Die Salze sind blauviolett gefärbt. Das Oxyd Nd_2O_3 hat eine stahlblaue Farbe. Am sichersten wird das Neodym durch sein Absorptionsspektrum nachgewiesen. Die für den Nachweis in Betracht kommenden Linien und Banden sind nach FORSLING: λ 689,5 (schwach), 677,5 (stark), 672,0 (schwach), 621,7 (schwach), 578,5—571,6 (sehr starke Bande), 532,3—508,7 (sehr starke Bande), 474,5 (stark), 468,7 (stark), 461 (diffus und stark), 433 (schwach), 427,1 (stark), 418,3 (schwach). Abb. s. Spektralanalyse.

Samarium. Zur Darstellung dieses Elements, das den Übergang von den Ceriterden zu den Terbinerden bildet, eignet sich besonders der Samarskit. Die Salze und das Oxyd Sm_2O_3 sind schön topasgelb gefärbt. Das Samarium wird durch sein Absorptionsspektrum nachgewiesen, das nach DEMARÇAY folgende Linien aufweist: λ 559 (schwach), 529 (sehr schwach), 498 (sehr schwach), 476 (stark und breit), 463 (sehr stark), 453 (sehr schwach), 443 (diffus), 417 (sehr stark), 407 (schwach), 402 (sehr stark), 390 (schwach), 375 (stark), 362 (stark).

Interessant ist das von MARTIGNON und CAZES (C. r. **142**, 83 [1906]) beschriebene Samariumdichlorid. Bei der Identifizierung des Samariums und bei der spektralanalytischen Prüfung auf seine Reinheit muß man berücksichtigen, daß 2 seiner charakteristischen Banden (λ 476 und 463) in der Nähe von starken Neodymbanden und der stärksten Europiumbanden sich befinden, so daß sie bei schwächerer Konzentration leicht zusammenfallen und die Reinheitsprüfung erschweren.

Terbinerden.

Europium. Oxyd und Salze sind rosagefärbt. Dem Europium kommen folgende Absorptionsbanden (DEMARÇAY, C. r. **130**, 1469 [1900]) zu: λ 590 (sehr schwach), 570 (schwach), 525 (ziemlich stark), 465 (breit und stark), 395,5, 385,5, 380,5 (unklar und schwach).

Mit voller Sicherheit kann das Europium jedoch nur durch das Bogenspektrum nachgewiesen werden (EBERHARDT, Z. anorg. Ch. **45**, 378 [1905]).

Gadolinium. Oxyd und Salze sind farblos. Nachweis mittels Bogenspektrums und Salze s. BENEDICKS (Z. anorg. Ch. **22**, 393 [1900]).

Terbium. Sehr seltenes Element. Es bildet ein schwarzes Peroxyd TbO_2 . Die Terbinerde erteilt den Yttererden eine höchst charakteristische gelbe Färbung. Terbiumlösungen sind farblos. Nachweis und Eigenschaften s. URBAIN (C. r. **139**, 736 [1904]; **141**, 521 [1905]; **149**, 37 [1909]).

Erbinerden.

Dysprosium. Das Oxyd dieser Erde ist farblos; die Salze sind gelb bis grünlich-gelb gefärbt. Über die Reindarstellung und den Nachweis s. URBAIN (*C. r.* **142**, 785 [1906]; **143**, 598 [1906]; **146**, 127, 922 [1908]). Das Absorptionsspektrum weist nach LECOQ DE BOISBAUDRAN folgende Banden im sichtbaren Teil auf: λ 753, 475, 451,5, 427,5.

Im Ultraviolett, das nach URBAIN für die Erkennung der einzelnen Erbinerden weit charakteristischer ist, gibt dieser Forscher folgende Maxima an: 386,5, 379,5, 365, 351, 338 und 322,5.

Holmium. Die Eigenschaften dieses Elements sind noch ganz unbekannt. Nach HOLMBERG (*Z. anorg. Ch.* **71**, 226 [1911]) bildet es folgende Maxima: 642, 538–534, 486, 455–446 (sehr stark), 422, 417,9.

Neoerbium. Das Erbium ist neben Yttrium in allen Yttererdengemischen am stärksten vertreten. Erbiumoxyd und seine Salze sind tief rosa gefärbt. Nach K. A. HOFMANN (*B.* **41**, 308, 3783 [1908]; **43**, 2631 [1910]) kommen dem reinen Erbium folgende Banden und Linien zu: 667 (schwach), 654 (stark), 541 (schwach), 523 (sehr stark), 519 (sehr schwach), 492 (mäßig), 487 (stark), 450 (mittel), 442 (schwach). Abb. s. Spektralanalyse.

Thulium. Noch ziemlich unbekanntes Element. S. JAMES (*Ch. Ztrbl.* **1910**, 1, 1685) und AUER VON WELSBACH (*M.* **32**, 373 [1911]). Nach FORSLING besitzt das Thuliumspektrum folgende Linien: 701,5, 684,5–682,8, 659,3–658,5; 464,3–463,8, 360,4–359,5.

Ytterbinerden.

Durch Fraktionierung der Ammondoppeloxalate gelang es AUER VON WELSBACH (*M.* **32**, 373 [1911]; *Z. anorg. Ch.* **86**, 58 [1914]), das alte Ytterbium, über dessen chemische Eigenschaften wir am besten durch A. CLEVE (*Z. anorg. Ch.* **32**, 129 [1902]) unterrichtet sind, in 2 Elemente, das Aldebaranium und Cassiopeium, zu spalten. Unabhängig von ihm gelang URBAIN (*C. r.* **145**, 759 [1907]) die gleiche Spaltung durch Fraktionierung der Nitrate in salpetersaurer Lösung. Er gab den neuen Elementen die Namen Neoytterbium und Lutetium.

Yttrium.

Salze und Oxyd der Yttererde sind farblos. Sie ist die stärkste Base unter den Yttererden. Der Nachweis gelingt nur durch das Bogenspektrum, das äußerst charakteristische Linien aufweist.

Scandium.

Über die Eigenschaften des Scandiums sind wir vorzugsweise durch die Arbeiten von CROOKES (*Z. anorg. Ch.* **61**, 349 [1909] und R. J. MEYER, *Z. anorg. Ch.* **60**, 134 [1908]; **67**, 398 [1910]; **86**, 257 [1914]) und von F. WIRTH (*Z. anorg. Ch.* **87**, 1, 9 [1914]) unterrichtet. Es ist das am stärksten negative Element der seltenen Erden; seine Salzlösungen sind merklich hydrolytisch gespalten und haben große Neigung zur Bildung beständiger Komplexe. Es nähert sich überhaupt in seinem ganzen Verhalten sehr den schwächer positiven 4wertigen Erden, Thor und Zirkon. So ist die Lösung des Ammoniumdoppelfluorids $(NH_4)_3ScF_6$ so stark komplex, daß mit Ammoniak auch beim Kochen kein Hydroxyd gefällt wird. Auch mit Carbonaten und Oxalaten der Alkalien bildet das Scandium komplexe wohldefinierte Verbindungen. Das Sulfat der Scandinerde ist nach MEYER als das Scandiumsalz einer komplexen Scandiumschwefelsäure $Sc[Sc(SO_4)_3]$ aufzufassen. Mit

Kaliumsulfat bildet es ein sehr schwer lösliches Doppelsulfat (s. S. 586), mit Natriumcarbonat ein schwer lösliches Doppelsalz, $\text{Na}_8\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, das zur Trennung von Thor benutzt wird.

Verwendung der seltenen Erden.

Nachdem im Jahre 1891 AUER VON WELSBACH die Entdeckung gemacht hatte daß eine Mischung von 99% Thorerde mit 1% Cererde einen überaus brauchbaren Glühkörper liefert, der in bezug auf Leuchtkraft und sparsamen Gasverbrauch ein Optimum darstellt, machte sich in kurzer Zeit eine riesige Nachfrage nach den neuen Leuchterden bemerkbar, so daß heute etwa 300 000 kg Thornitrat verbraucht werden. Dieses Salz wird aus dem Monazitsand dargestellt, von dem pro Jahr etwa 3300 t im Wert von rund 2 Millionen M. verarbeitet werden. Da der Sand neben 5% ThO_2 etwa 60% Ceriterden enthält, so gewinnt man aus diesen 3300 t Sand rund 2000 t Erdoxyde. Rund 800 t davon sind reine Cererde, der übrige Teil setzt sich aus *La*, *Nd*, *Pr*; etwas *Sm*, *Gd*, *Y* und Erbinerden zusammen.

Für Beleuchtungszwecke werden jährlich etwa 5000 kg Cernitrat verbraucht, welche die Industrie den Käufern der Thorsalze unentgeltlich zur Verfügung stellt. Angesichts dieser gewaltigen Überproduktion an seltenen Erden, die sich mit Naturnotwendigkeit aus der Zusammensetzung des Monazitsands ergibt, suchte man seit Jahren nach neuen Verwendungsmöglichkeiten, und in der Tat hat man die Edelerden auf vielen Gebieten anwenden können; jedoch stehen trotzdem noch große Mengen zur Verfügung.

Reine Salze der Erden sind auch heute noch sehr teuer; dagegen kostet 1 kg rohes Cernitrat oder technisches Didymnitrat etwa 1–2 M. bei größeren Bezügen. Für die meisten Verwendungszwecke, z. B. für katalytische Zwecke, genügen diese Mischsalze vollständig, nur die Beleuchtungsindustrie muß ein von farbigen Erden vollständig befreites Cernitrat verarbeiten, da sonst Leuchtkraft und Lichtfarbe der Glühkörper beeinträchtigt werden. Das technische Didymnitrat ist ein Gemisch von *Ce*, *La*, viel *Nd*, *Pr*, etwas *Sm*, *Gd* und Yttererden. Von den weiteren Vorschlägen zur Verwendung von seltenen Erden ist zu erwähnen:

1. Verwendung der Metalle als pyrophore Legierung, s. Ceritmetalle (Bd. III, 338).

2. Verwendung der Fluoride, Wolframate etc. der Erden als Füllmaterial für Dochtkohlen. *D. R. P.* 144463 und 216800, *Ch. Ztrbl.* 1910, I, 214, s. Elektroden (Bd. IV, 540).

3. Verwendung in der Nernstlampe. *D. R. P.* 104872, *Ch. Ztrbl.* 1899, II, 983.

4. Verwendung in der Medizin. Das Oxalat der Ceriterden, Cerium oxalicum medicinale, wird als Mittel gegen Vomitus gravidarum benutzt. Zimmer bringt die salicylsauren Ceriterden unter dem Namen Dymal (s. d. Bd. IV, 289) in den Handel. Die chemische Fabrik KUNHEIM in Berlin stellt Cersalze der Fettreihe, Ceolatpräparate, her (*Ap. Z.* 28, 92 [1913] und Bd. III, 337).

5. Für photographische Zwecke. A. und L. LUMIÈRE (*C. r.* 116, 574 [1893]) haben die lichtempfindlichen Eigenschaften der Cersalze für die photographische Technik nutzbar gemacht. Nach ihnen wird ein mit Cersulfat oder Cernitrat gelb gefärbtes Papier nach dem Belichten unter einem Diapositiv an den durchsichtigen Stellen entfärbt, d. h. zu Cerosalz reduziert. Nach dem Behandeln mit Phenol entstehen dann graue Farbtöne, mit α -Naphthylamin blaue und mit Sulfanilsäure rote Töne. Jedoch hat sich das Verfahren nicht eingeführt. Auch als Abschwächer photographischer Negative, der nach EDER (*Photogr. Korresp.*, Wien 1900, 475) sehr gleichmäßig und

zuverlässig wirkt, kann nach LUMIÈRE und SEYEWETZ (*D. R. P.* 123017; *Ch. Ztg.* 1900, Rep. 80) eine 10% ige schwachsaure Lösung von Cerisulfat benutzt werden. Die Nitrate der Erden und des Thors haben sich in Verbindung mit Magnesiumpulver als äußerst brisantes und wirksames Blitzlichtpulver für photographische Zwecke sehr bewährt. Jährlich werden etwa 4000 kg Nitrate für diese Zwecke verwendet.

6. Als Oxydationsmittel. Nach R. FÖRSTER (*Z. Elektrochem.* 9, 634 [1903]) ist Cerisulfat ein brauchbares technisches Oxydationsmittel, da es ein hohes, der Übermangansäure naheliegendes Oxydationspotential besitzt. Eine Cerisalz Lösung verhält sich so, als wenn sie an Sauerstoff übersättigt wäre, da das Oxydationspotential des Cerions höherliegt als das des Sauerstoffs. E. BAUER und A. GLÄSSNER (*Z. Elektrochem.* 9, 534 [1903]) haben das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers genau bestimmt.

Nach dem *D. R. P.* 152063 (*Ch. Ztrbl.* 1904, II, 71) der *M. L. B.* wird z. B. Anthracen durch anodische Oxydation bei Gegenwart von Cerosulfat in 20% iger Schwefelsäure ($T = 90^\circ$, $V = 2,8-3,5$, $A = 5$) quantitativ zu Anthrachinon oxydiert. Naphthalin gibt bei dieser Behandlung Phthalsäure, Phenanthren liefert Benzoesäure. MARGOSCHES (*J. pr. Ch.* 70, 129 [1904]) empfiehlt die Ceriterdenoxyde an Stelle von Nitrobenzol bei der SKRAUPschen Chinolinsynthese. DITZ (*Ch. Ztg.* 1905, 581) wendet sie bei der Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure in schwefelsaurer Lösung an. Jedoch haben alle diese Vorschläge keinerlei praktischen Erfolg gezeitigt. Das gleiche gilt für die Versuche AUERS VON WELSBACH, die große Oxydationsfähigkeit des Cers zu einem billigen und leistungsfähigen Akkumulator zu benutzen (*E. P.* 21566 [1901]; *Z. Elektrochem.* 1902, 293). Die Kette, welche AUER anwendete, setzt sich zusammen aus:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Zn (Zinksulfat)} \\ \text{Hg (Cero-Cerisulfat)} \end{array} \right\} \text{Kohle.}$$

7. Als Kontaksubstanz. HÖBLING und H. DITZ (*D. R. P.* 142144; *D. R. P.* 149677) wenden die rohen Ceriterdenoxyde bei der Darstellung von SO_3 und Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren an. Nach DITZ und MARGOSCHES (*D. R. P.* 150226) kann man beim Überleiten von Luft und Chlorwasserstoff über eine auf etwa 400° erhitzte, aus den Chloriden der Ceriterden bestehende Kontaktmasse Chlorgas gewinnen. Auch bei der Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen hat man Ceriterden in Form von Oxyd, Carbid und Nitrid angewendet, ohne jedoch die günstigen Wirkungen des Urans zu erreichen (vgl. WHITEHOUSE, *D. R. P.* 202350; MENEGHINI, *Ch. Ztrbl.* 1913, I, 1393; BARBIERI, *Ch. Ztrbl.* 1907, I, 1529; JOB, *Ch. Ztrbl.* 1903, I, 433; BEKK, *B.* 46, 2574 [1913]). Alle diese Vorschläge haben jedoch zu keinerlei technischer Verwendung geführt.

8. Als Beizen in der Färberei finden Cersalze eine gewisse Verwendung.

Nach WITT ist das Cer als Beize für die Farbstoffe der AlizarinGruppe sehr gut geeignet. WITT (*Ch. Ind.* 19, 156 [1896]) stellt zuerst ein Natriumdoppelnitrat her, drückt dieses passend verdickt auf das Gewebe und läßt das getrocknete Gewebe eine siedende Sodalösung passieren. Dadurch entsteht ein unlösliches Cerdoppelcarbonat, das mit Alizarinfarbstoffen seifenechte Färbungen gibt. Alizarin liefert ein violettstichiges Bordeaux, Anilinschwarz ein mattes Dunkelblau, Galloflavin ein gelbliches Braun u. s. w. Auch eine blauviolette Cerdampf Farbe wurde erhalten, wenn man dem gewöhnlichen Alizarindruckrot an Stelle von essigsaurer Tonerde eine Lösung des oben erwähnten Doppelsalzes in 40% iger Essigsäure zusetzte und nach Aufdruck dampfte. Nach den Versuchen von WÄGNER und MÜLLER (*Ch. Ztrbl.* 1903, II, 642) geben Didymnitrat, Ceri- und Ceroammoniumnitrat mit Alizarinfarbstoffen waschechte Färbungen. KOSSMANN (*D. R. P.* 97525) kocht das Gewebe mit einer Ceriterdenlösung und behandelt nach dem Trocknen mit ammoniakalischer Wasserstoff-superoxydlösung. Cersalze geben gelbe bis braune, Lanthan- und Didymalze, je nach dem Cergehalt, heller bis dunkler braune Töne.

Zur Mineralgerbung eignet sich nach GARELLI (*Ch. Ztrbl.* 1907, I, 197) besonders das Ceriammoniumnitrat, da es beim Gerben leicht Sauerstoff abgibt; jedoch hat es hietür in der Technik keinerlei Eingang gefunden.

9. Verwendung als Erdfarben und Porzellanfarben. Gläser.

Infolge der charakteristischen Färbung der Oxyde und Peroxyde der Erden kann man sie direkt als Erdfarben benutzen. Nach dem *D. R. P.* 117655 geben die durch Glühen zersetzbarer Praseodymsalze gewonnenen schwarzbraunen Oxyde eine gutdeckende Erdfarbe. Nimmt man die rohen Ceriterdenoxyde, so erhält man braunrote Töne. Die Superoxyde der Erden, mit Leinölfirnis verrieben, sollen nach KOSSMANN (*D. R. P.* 93854) eine wirksame Rostschutzfarbe geben.

Mehr Beachtung fanden die Versuche, Oxyde und glühbeständige Salze der Erden als Porzellanfarben zu benutzen. Nach MUTHMANN und HERAMHOF (A. 355, 148 [1907]) eignen sich besonders die Phosphate der Erden zu diesem Zweck. Cermolybdat liefert eine hellblaue, Certitanat eine leuchtend gelbe Farbe, Praseodym-phosphat ein schönes Lauchgrün und Neodymophosphat ein frisches Rosenrot. Sämtliche Verbindungen sind im Scharffeuer, ohne zu fließen, beständig.

Nach DROSSBACH (D. R. P. 103441) kann man durch Zusatz bestimmter Mengen von Neodym- und Erbialsalzen die grüne Färbung des gewöhnlichen Glasflusses aufheben. Gibt man mehr Didym-salz zur Glasmasse, so erhält man nach SCHOTT (J. 42 [1899] 2685; GLINZER, Z. angew. Ch. 1894, 743) blaue Gläser, die im Spektroskop die Absorptionsbanden des Didyms aufweisen. Cerdioxyd erteilt dem Glas eine schöne gelbe Färbung.

Literatur: C. RICHARD BÖHM, Die Darstellung der seltenen Erden. Leipzig 1905; Das Gasglühlicht. Leipzig 1905; Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht. Halle 1910; Die Verwendung der seltenen Erden. Leipzig 1913; Ch. Ind. 1913, 120, 153, 189, 232; Ch. Ztg. 1915, 875. — R. J. MEYER in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, 1, 1906. — R. J. MEYER und O. HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren; Sammlung: „Die chemische Analyse“, herausgegeben von B. M. MARGOSCHES, Bd. XIV, XV. Stuttgart 1912. — S. J. LEVY, The rare earth. New York 1915. — H. KELLERMANN, Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen. Halle 1912. Fritz Wirth.

Erdfarben. In der Natur finden sich gewisse Mineralien, deren morphologische Beschaffenheit und farbiges Aussehen sie geeignet machen, als Pigmentfarben zu dienen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die mechanische Zerkleinerung des Minerals ohne besondere Schwierigkeit bis zur äußersten Feinheit getrieben werden kann, und daß das Mineral in erheblichen Mengen in einem gewissen Zustand der Reinheit, also wenig durchsetzt durch Gangart und fremde Mineralien, gefunden und gewonnen wird. Es soll ferner der Farbton einigermaßen gleichmäßig sein. Derartige Mineralienlager gibt es nun verstreut in allen Erdteilen, und ihre bergmännische Ausbeutung wird in zahlreichen mehr oder minder bedeutenden Betrieben ausgeführt. Das aus den Gruben geförderte Rohprodukt bezeichnet man als Farberde, das daraus bereitete Pigment als Erdfarbe.

Solche Farberden werden in zweierlei morphologischer Form gewonnen; entweder in einem amorphen, mehr oder minder erdigen, weichen, tonartigen Zustand, der eine Verarbeitung zu großer Feinheit sehr erleichtert, oder in krystallinischer, d. h. harter, spröder Form. Nach diesem Zustand muß sich nun natürlich die Aufbereitung richten, d. h. der Weg der Behandlungsweise, welchen die rohe Farberde durchlaufen muß, um eine brauchbare Erdfarbe zu werden; er ist naturgemäß ein ganz anderer, wenn es sich um weiches, amorphes Material handelt, als wenn ein harter, krystallinischer Rohstoff gefördert worden ist.

Von dieser Beschaffenheit ist natürlich auch die Wertbestimmung der gewonnenen Farberden mit abhängig. Denn während amorphe, weiche Erden nur einer kurzen und wenig Apparatur beanspruchenden Behandlung bedürfen, erfordert die Bearbeitung der harten Erden oft einen längeren Fabrikationsprozeß, bei dem kostspielige Apparate und umständliche und zeitraubende Verfahren notwendig werden.

Weitere Momente, welche für die Wertbeurteilung einer Farberde maßgebend sind, sind der Umfang des Lagers und die mehr oder minder bequeme Abbaufähigkeit, die Gleichmäßigkeit, Tiefe, Ausgiebigkeit und Deckkraft des Farbtons, sowie die An- oder Abwesenheit fremden Gesteins und der Gehalt an Feuchtigkeit (Wasser). Gegenüber der Einwirkung des Lichtes und der Atmosphärien sind die Erdfarben fast ausnahmslos von vollkommener Unempfindlichkeit.

Allgemeine Prüfungsmethoden. Ein gewisses Urteil über alle diese Fragen wird man sich also zu bilden versuchen müssen, wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob ein natürliches Lager von Farberden die Ausbeutung lohnt. Zu

diesem Zweck bereitet man sich zunächst ein möglichst zuverlässiges Durchschnittsmuster, indem man von einer größeren Anzahl verschiedener Stellen und Tiefen des Lagers je eine Probe entnimmt, alle diese Proben auf einen großen Haufen zusammenwirft und nach dem oberflächlichen Zerkleinern größerer Brocken durch wiederholtes Umschaufeln möglichst innig mischt. Glaubt man eine nach Möglichkeit gleichartige Mischung erhalten zu haben, so breitet man das Material in einer flachen Schicht aus und teilt die Menge in 6, 8 oder 10 Teile mittels der Schaufel ab. Von jedem Teil wird nun wieder eine Probe entnommen, alle Proben gemischt und wieder in einer Schicht ausgebreitet und zerteilt. In dieser Weise verfährt man noch 3–4mal – auch öfter, je nach der Größe der ursprünglichen Probemenge – und erhält dann schließlich eine Probe, die man als ein zuverlässiges Durchschnittsmuster nun der weiteren Prüfung unterwerfen kann.

Mit dem frischen Probematerial wird man zunächst eine Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts ausführen, welche immer für die Bestimmung des Preises von Wichtigkeit ist. Da das Rohmaterial meistens, bevor es zur Verarbeitung gelangt, im Freien längere oder kürzere Zeit lagert, so ist zu unterscheiden zwischen der Grubenfeuchtigkeit, welche der Farberde beim Fördern aus der Grube an sich anhaftet, und der Feuchtigkeit, welche während des Lagerns in Schnee und Regen etwa noch weiter aufgenommen wird. Lagert die Erde im Sommer an trockener Luft, so wird unter Umständen die Feuchtigkeit abnehmen. Es ist also von Wichtigkeit, derartige Bestimmungen wiederholt mit verschiedenen frischen Förderungen vorzunehmen.

In einer zweiten Untersuchung sucht man festzustellen, wie hoch der Gehalt der Erde an brauchbarer Farbe ist.

Wenn ein weiches, toniges Material vorliegt, welches nur durch wenig Sand und kleine Steine verunreinigt ist, so kann man sich darauf beschränken, eine lufttrocken gewogene Probe durch ein feines Gazesieb zu treiben und das Gewicht des Gesiebten und des Rückstandes festzustellen. Im allgemeinen wird man aber diese Probe durch einen Schlämmprozeß im kleinen ausführen, nachdem man die Probemenge einigermaßen fein pulverisiert hat. Man schüttet die gewogene Menge in ein Glas, gießt Wasser darüber und rührt so lange um, bis alles Feinpulverige suspendiert ist, läßt dann kurze Zeit stehen und gießt das Aufgeschlämmte in ein zweites Glas. In diesem findet die gleiche Behandlung statt, und der suspendierte Anteil wird wiederum abgegossen; in dieser Weise verfährt man in noch 2–3 weiteren Gläsern, wobei man sorgfältig vermeidet, die am Boden abgelagerten Unreinlichkeiten mit überschütten. In dem letzten großen Glas werden die sämtlichen Suspensionen gesammelt und in den Schlämmgläsern die Bodensätze so lange noch mit Wasser übergossen und umgerührt, als sie noch farbige Suspensionen abgeben. Bleibt das Wasser ungefärbt, so werden die Gläser entleert, die Rückstände gesammelt und getrocknet und ihr Gesamtgewicht bestimmt. In dem letzten Sammelgefäß läßt man das Wasser vollkommen klären, gießt es dann ab und sammelt den Schlamm auf einem Filter, trocknet und wägt. Auf diese Weise gewinnt man Zahlen, welche das ungefähre Verhältnis von brauchbarer trockener Erdfarbe zu unbrauchbaren Verunreinigungen angeben und gleichzeitig auch die Ausbeute trockener Erdfarbe aus der rohen Farberde erkennen lassen.

Die krystallinen steinigen Materialien, welche sich schwer zerkleinern lassen, werden stark erhitzt und dann durch Einwerfen in kaltes Wasser „abgeschreckt“. Auf diese Weise wird eine Veränderung ihrer Struktur erzielt, welche eine leichtere Bearbeitung zuläßt. Die Mineralien werden mürbe, zerfallen leicht und lassen sich leichter pulverisieren. Die Erhitzung bewirkt aber auch noch andere Veränderungen, von

denen in der Erdfarbenbereitung Gebrauch gemacht wird. Die Glühhitze bewirkt eine chemische Änderung mancher Farberden, welche eine tiefere Tönung der Farbe zur Folge hat, und andererseits besitzen die geglühten Erdfarben eine bessere Deckkraft. Neben der vorstehend erörterten Prüfung, welche sich auf die Beurteilung der Reinheit und Brauchbarkeit des geförderten Materials erstreckt, um dadurch einen Maßstab für die Rentabilität der Aufarbeitung zu gewinnen, kommen chemisch-analytische Methoden kaum oder doch nur ganz selten zur Ausführung. Sie werden dann nach dem üblichen analytischen Gang vorgenommen.

Auch die Untersuchung der fertigen Farbprodukte geht nur selten über Prüfungen hinaus, welche sich auf den rein praktischen Wert der vorliegenden Farbe erstrecken; nur in den Fällen, wo man auf die Anwesenheit fremder künstlicher Körperfarben oder Farbstoffe prüfen will, welche unter Umständen die Ausgiebigkeit oder Widerstandsfähigkeit der reinen Farben beeinträchtigen können, kommen chemisch-analytische Untersuchungsmethoden in Betracht.

Allgemeine Verarbeitungsmethoden. Aus dem Gang der Prüfung lassen sich bereits im allgemeinen die einzelnen Verfahren erkennen, welche die Farberden auf dem Wege ihrer Aufarbeitung zu durchlaufen haben. Die rohe Farberde wird in lufttrockenem Zustand zunächst zerkleinert, zu welchem Zweck, je nach der Härte und Sprödigkeit, verschiedene Apparate Verwendung finden. Es folgt dann der Schlämmprozeß, welcher große und zahlreiche Bottiche erfordert. Gewisse Farberden werden dem Calcinierungsprozeß unterworfen, welcher in großen Öfen stattfindet, die für dauernd ununterbrochenen Betrieb eingerichtet sein müssen, um eine rationelle Ausnutzung des Feuerungsmaterials zu gestatten.

Die fertigen Erdfarben werden dann nach dem Auswaschen unter offenen Schuppen im Freien oder in mit Luft- oder Dampfheizung versehenen Räumen auf Horden getrocknet und schließlich noch einmal pulverisiert, gesiebt und gesichtet.

Auf die besonderen Arten ihrer fabrikatorischen Behandlung wird bei den einzelnen Erdfarben eingegangen werden.

Es ist leicht verständlich, daß ein Naturprodukt, wie die farbigen Erden es sind, nicht immer bei jeder Förderung aus verschiedenen Schichten einer Grube in gleicher Güte, Tönung und Tiefe, d. h. Ausgiebigkeit der Färbung, gefunden wird. Die Differenzen sind vielmehr oft sehr groß, und es muß daher durch Mischung in vielen Fällen erst die richtige, durch Standardproben festgelegte Tönung der fertigen Ware hervorgebracht werden. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Mischungen von Erdfarben verschiedener, getrennt aufgearbeiteter und aufbewahrter Produktionsgänge. In besonderen Fällen werden den Erdfarben aber auch künstliche Mineralfarben, zuweilen auch Farblacke oder Teerfarbstoffe zugesetzt und man spricht dann von „geschönten“ Erdfarben. Der Mischprozeß wird meistens mit dem Pulverisieren und Sichten verbunden. Das erwähnte „Schönen“ der Erdfarben ist übrigens nur ein Nothelf, der selten zur Anwendung kommt und den man aus leicht begreiflichen Gründen soweit nur immer möglich vermeidet. Denn das Material, mit dem in solchen Fällen die Erdfarben gemischt werden, ist immer ausnahmslos erheblich teurer als die Erdfarben selbst und als deren Verkaufspreis. Im Grunde ist also mit dem Schönen der Erdfarben meistens auch eine qualitative Verbesserung verbunden, und nur in den seltenen Fällen, in denen man Nuancierungen mit Teerfarbstoffen vornimmt, geht die Qualität insofern zurück, als die Lichtbeständigkeit geringer wird.

Die Bearbeitung der Farberden zur Überführung in Erdfarben.

1. Das Schlämmen.

Wir haben das Prinzip des Schlämmprozesses, wie er zur Vorprüfung im Laboratorium ausgeführt wird, bereits geschildert. Im großen treten an die Stelle der Gläser große Bottiche aus Holz oder Eisen, welche zuweilen mit maschinell betriebenen Rührwerken versehen sind. Diese Bottiche sind terrassenförmig so nebeneinander aufgestellt, daß der Inhalt des höherstehenden Bottichs durch eine am oberen Rand angebrachte Öffnung mittels einer Rinne in den tieferstehenden Bottich ablaufen kann.

Während man mehlig oder pulverig geförderte Farberden kaum einer weiteren Zerkleinerung für den Schlammprozeß zu unterwerfen braucht, werden kristallinisch gewonnene Produkte erst in einer Naßmühle behandelt, um sie zu einem so feinen Korn zu verarbeiten, daß der Schlammprozeß wirksam durchgeführt werden kann. Eine solche Naßmühle zeigt Abb. 249.

Der Läufer *A* ruht freischwebend auf der vertikal verstellbaren Achse *E*, welche durch das Handrad *S*, das auf den Richtbügel *R* wirkt, eingestellt werden kann. Auf dem festliegenden Bodenstein *B* ist der Bottich *C* wasserdicht aufgesetzt. Die Achse *E* wird durch ein Kammrad in Bewegung gesetzt. *D* ist der sog. Schütze, ein durchlöcherter starker Brett, welches bei der rotierenden Bewegung den kreisförmigen Gang der Flüssigkeit bricht und damit das im Wasser suspendierte feste Material zwischen Läufer und Bodenstein treibt. In immer sich erneuerndem Kreislauf des Mahlgutes in dem Mahlgang ist sehr bald eine so feine Verteilung erzielt, daß der Inhalt des Apparats in den ersten Schlambottich abgelassen werden kann, wobei man ihn ein Sieb passieren läßt, um grobe Verunreinigungen, Holz, Stroh, zurückzuhalten.

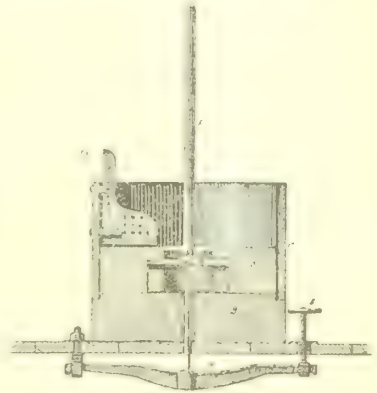


Abb. 249. Naßmühle.

Aus dem Naßmahlgang leitet eine Rinne von ca. 20–30 cm Höhe – je nach Größe der Anlage – das Schlammgut in den ersten Bottich, der etwa $\frac{1}{2}$ m tiefer als der Naßmahlgang aufgestellt ist. Man spült mit Wasser den Mahlgang so lange aus – unter fortwährendem Gang des Läufers – bis reines Wasser abläuft. Dann stellt man ab und beschickt den Mahlgang von neuem und setzt diese Operationen fort, bis der erste Bottich gefüllt ist. In ihm wird sich nun der gröbere Anteil des Mahlgutes auf dem Boden ablagern, während die feineren Anteile jedesmal, wenn eine neue Entleerung aus dem Mahlgang in den Bottich I stattfindet, mit dem wiederum durch eine Rinne in den tiefer stehenden Bottich II ablaufenden Wasser in diesen mit hinübergeschlämmt werden. Nach Füllung des zweiten Bottichs wiederholt sich dasselbe Spiel mit einem dritten, zuweilen auch mit einem vierten Bottich, wobei das Schlammgut, je weiter es getrieben wird, immer feinerkörnig ausfällt.

Der Naßmahlgang muß natürlich öfter von den zurückbleibenden Verunreinigungen und Rückständen gereinigt werden.

Bei Anwendung der Naßmühle sind die Bottiche nicht mit einem Rührwerk ausgestattet. Diese kommen nur da in Anwendung, wo es sich um die Trennung feiner loser Anteile von grobem Material handelt, wie bei Eisenmennigen, Kiesabbränden u. s. w. Die Rührwerke können in diesem Fall horizontal oder vertikal gelagert sein.

Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der geschlammten Erdfarben bedingen auch entsprechend abweichende Behandlungsweisen bei diesen Arbeiten. Sehr leichte Erden setzen langsam ab und bilden einen lockeren, schlammigen

Farbbrei, während schwere Sorten schnell und zu einem festen, kompakten Bodensatz niedergehen.

Diese letzteren Eigenschaften des abgesetzten Farbbreies sind für seine weitere Behandlung von Wichtigkeit. Nach Beendigung des Schlämmprozesses werden die vom überstehenden, geklärten Wasser getrennten abgesetzten Farbbreimassen aus den Bottichen entnommen und getrocknet. Spezifisch schwere Erdfarben bilden einen so festen Farbkuchen, daß dieser ohne weiteres entnommen und in die Trockenanlage geschafft werden kann. Weichere und schleimigere Breie müssen in Beuteln gesammelt, abgetropft und gepreßt werden, oder sie werden durch Filterpressen getrieben, aus deren Kammern dann ein fester Kuchen entnommen werden kann.

Die moderne Farbenfabrikation hat den Schlämmprozeß erheblich vereinfacht, indem sie mit nicht vielen, aber sehr großen Bottichen arbeitet, aus denen das Schlammgut direkt in Filterpressen und aus diesen automatisch in die Trockenanlage befördert wird.

2. Das Trocknen.

Beim Trocknen der roh geförderten Farberden kommt die Beseitigung nur geringerer Wassermengen in Betracht. Man kann dazu im Sommer sehr gut die Sonnenwärme benutzen, indem man das Material in offenen, nur überdachten Schuppen ausbreitet und der Wärme und dem Luftwechsel das Trocknen überläßt. Für die feuchte und kältere Jahreszeit bedient man sich vorteilhaft der sog. Trockendielen. Es sind dies schuppenartige Gebäude, deren Fußboden von etwa 30 cm breiten und tiefen Kanälen durchzogen ist, welche dicht mit eisernen Platten zugedeckt sind. Von einer tiefer gelegenen Feuerstelle werden die Heizgase durch diese Kanäle geleitet, welche sich in einen Sammelkanal vereinigen, der in eine Esse führt. Auf der so geheizten Trockendiele werden die Farberden getrocknet, indem sie darauf gelagert und öfter umgeschaufelt werden. Zum Heizen der Trockendielen kann man auch die abgehenden Heizgase aus anderen Feuerstellen (Dampfkessel, Calcinieröfen u. s. w.) praktisch verwerten.

Das Trocknen geschlämmter Erdfarben in Kuchen- oder Breiform wird man nur in seltenen Fällen auf einer solchen Trockendiele durchführen können, man wird vielmehr rationellere Trockenvorrichtungen zu Hilfe nehmen, welche die heutige Technik in sehr reicher Auswahl bietet.

Die gebräuchlichste Form ist die der Trockenkammern; es sind dies abgeschlossene Räume, welche durch eine Zentralheisanlage auf ca. 50° mit Dampf oder heißer Luft Tag und Nacht erwärmt werden. In diesen Räumen sind Gestelle, sog. Horden, errichtet, in welche die auf Trockenlatten in einer dünnen Schicht ausgebreiteten Farbmassen hineingeschoben werden. Durch natürliche oder künstliche Ventilation wird in den geheizten Kammern ein steter Luftwechsel unterhalten, wodurch der Trockenprozeß lebhaft unterstützt wird.

Bei den sog. Trockenkanälen werden eine Anzahl Karren, die als fahrbare Trockenhorden mit Farbe beschickt sind und auf Schienen laufen, in einen gemauerten Kanal eingeführt und langsam vorwärts bewegt. Ein Strom heißer, trockener Luft kommt ihnen entgegen und wirkt auf das Farbmateriel so ein, daß dieses am Ende des Kanals trocken herauskommt.

In den Trockenmulden wird das Trockengut in einer halbrunden, doppelwandigen, geheizten, längeren Rinne durch eine Transportschnecke fortbewegt und verläßt die Rinne am Ausgangsende vollkommen getrocknet.

Die geheizten Trockenschränke arbeiten mit Luftverdünnung, indem ein Exhaustor andauernd die Luft aus den Schränken heraussaugt, während trockene vorgewärmte Luft unten in die Schränke eintritt.

Alle diese Trockenvorrichtungen sind an sich für die Erdfarben brauchbar; es ist nur darauf zu achten, daß die Erhitzung nicht zu hoch wird, da gewisse Erdfarben (Ocker, Umbra) schon bei längerer trockener Erhitzung auf verhältnismäßig niedrige Temperatur ihre natürliche Färbung verändern.

3. Das Zerkleinern (Mahlen, Sieben, Sichten).

Je nachdem, ob es sich um harte, spröde oder um weiche, pulverige Erden handelt, ist die Zerkleinerung komplizierter oder einfacher. Mineralien, welche sehr hart und krystallinisch beschaffen sind, z. B. Schwerspat, Eisenstein, Schiefer, müssen einer Vorzerkleinerung unterworfen werden. Zu diesem Zweck bedient man sich der Brechmaschinen, wie solche in Bd. II, Abb. 12, veranschaulicht ist.

Auch Pochwerke finden, wenn auch seltener, für die Zwecke der Vorzerkleinerung Verwendung, die ähnlich konstruiert sind, wie das in Bd. II, Abb. 16, veranschaulichte.

Ferner sind hier die Schleudermühlen oder Desintegratoren zu nennen.

Weitere Zerkleinerungsapparate sind die sog. Kegel- und Glockenmühlen, deren Beschreibung hier zu weit führen würde (Bd. II, 24).

Die weitere, feinere Vermahlung erfolgt auf Kollergängen. Bei diesen wirken 2 große schwere Mahlsteine auf eine Sohlplatte und zerreiben

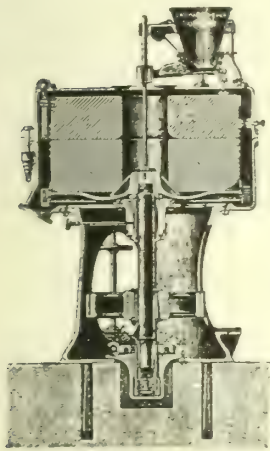


Abb. 250.
Unterläufermahlgang.

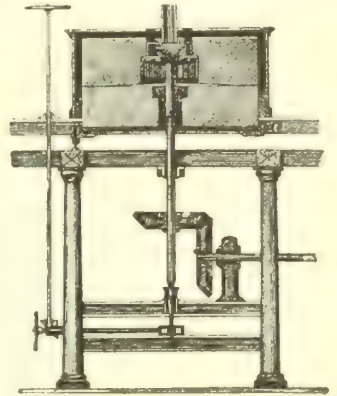


Abb. 251.
Oberläufermahlgang.

durch die wiederholte Vermahlung das Material zu feinstem Pulver. Die Mahlsteine (Läufer) können entweder beweglich sein und über die festliegende Sohlplatte im Kreis herumlaufen, oder die Läufer stehen fest und werden durch die unter ihnen sich drehende Sohlplatte in rotierende Bewegung gesetzt (vgl. auch Bd. II, Abb. 17).

Die Kollergänge können neben dem Vermahlen auch zum Mischen verschiedener Farbsorten verwendet werden. Sie sind umständlich zu reinigen; es empfiehlt sich daher, für jede Farbengruppe einen besonderen Kollergang zur Verfügung zu haben. Man baut Kollergänge für ganz kleine Mengen und in solcher Größe, daß sie 100 kg und mehr Farbe auf einmal fassen und verarbeiten können.

Die Trommel- oder Kugelmühlen sind faßartige, in einem Bock gelagerte Apparate, welche durch eine durchlaufende Welle in langsame Rotation versetzt werden. Sie werden mit dem Mahlgut und harten Steinen oder Stahlkugeln beschickt, und diese letzteren zerreiben die Farbe während des Ganges der Trommel zu staubfeinem Pulver (vgl. auch Zerkleinerungsapparate sowie Bd. II, 25, Abb. 20 und 21).

Zum Feinmahlen dienen die Stein- oder Mahlgänge, deren Wirkung auf einer andauernden und wiederholten Verreibung des Mahlgutes zwischen 2 runden Steinen besteht. Man unterscheidet Unterläufermahlgänge, bei welchen der obere

Stein feststeht, aber vertikal verstellbar ist und der untere Stein rotiert (Abb. 250), und Oberläufermahlgänge mit der umgekehrten Einrichtung (Abb. 251).

Das Mahlgut wird durch einen Trichter durch den oberen Stein zwischen die mahlenden Steinflächen gebracht und durch die Rotation der Steine allmählich vorgeschoben, es fällt dann in den die Steine umgebenden bottichartigen Umbau und wird durch eine seitliche Öffnung entleert.

Die letzte Auslese der allerfeinsten Anteile des Farbpulvers wird durch die Sichtmaschinen bewirkt. Bei den Zentrifugalsichtmaschinen (Abb. 252) wird das Farbpulver durch einen langen, runden oder 6- und 8eckigen Zylinder getrieben, dessen Wände aus Metall- oder Stoffgaze bestehen. Durch eine Schleudervorrichtung wird das Farbpulver gegen die Gaze geworfen und die feinsten Teile passieren das Gewebe, während die gröberen Anteile den Zylinder an seinem offenen Ende verlassen.

Um ein Verstopfen des Gazegewebes zu verhüten, wird der Zylinder durch eine Rüttelvorrichtung in andauernder Erschütterung erhalten. Bei den Plansichtmaschinen (Abb. 253) sind 2 oder mehr Siebe horizontal übereinander angeordnet. Durch eine Verteilungsvorrichtung wird das Siebgut auf das obere Sieb verteilt aufgebracht und durch die rotierende Bewegung des Siebes auf diesem hin- und herbewegt, wobei es die feineren Anteile durch die Maschen abgibt. Durch das weiter aufgegebene Material wird das erste

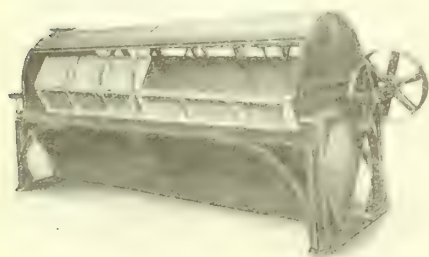


Abb. 252. Zentrifugalsichtmaschine.

vom oberen Sieb verdrängt und fällt über den Rand auf das darunter gelegene, auf dem es während des Siebens von außen nach innen getrieben wird und durch die Mitte auf das dritte Sieb oder in das Aufnahme-

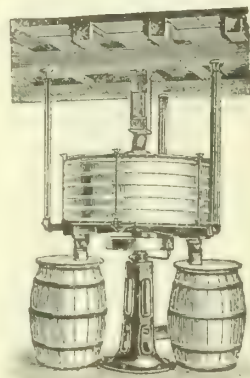


Abb. 253. Plansichtmaschine.

gefäß gelangt. Das feine Siebgut fällt durch das Gewebe auf einen darunter angebrachten Sammelboden und wird in einem Sammelgefäß aufgefangen.

Wir haben hier von den Zerkleinerungsmaschinen natürlich nur eine Auswahl typischer Vertreter anführen können; in der Praxis sind diese Maschinen in der verschiedensten Weise ausgestaltet und vervollkommenet worden, wobei auch auf die abweichenden Eigenschaften der verschiedenen Mineralien in ihrer äußeren physikalischen Beschaffenheit Rücksicht genommen ist. Denn so einfach die Operationen der größeren Zerkleinerung verlaufen, so schwierig ist oft das Erzielen einer feinstpulverigen Farbe, und ganz besonders dem Sichtprozeß setzen manche Produkte einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegen.

4. Das Brennen, Calcinieren.

Der Calciniervorgang der Erdfarben besteht in einer starken Erhitzung bis zum Glühen und hat den Zweck, bei dem Glühprodukt Veränderungen des Aussehens und der Molekularform gegenüber dem Rohprodukt zu erzielen; daneben findet auch noch eine Zerstörung etwa anhaftender organischer und flüchtiger Bestandteile statt.

Die Änderung der Molekularform äußert sich in einer mehr oder weniger bedeutenden Verdichtung der Materie, durch die der Erdfarbe eine erhöhte Deckkraft gegenüber dem Rohmaterial verliehen wird. Dieser Zustand ist wahrscheinlich durch das Austreiben des Hydratwassers bedingt, was ein Zusammenziehen, eine größere molekulare Annäherung der Teilchen zur Folge hat. So gewinnen z. B. Schwerspat und gewisse Eisenoxyde ganz erheblich durch das Glühen an Deckkraft, und mit dieser Erscheinung ist die weitere verbunden, daß die calcinierten Mineralien an Schwere des *spez. Gew.* zunehmen.

Die Veränderung des Aussehens besteht in einer Variation des Farbtons, welche wohl auch mit den molekularen Differenzierungen zusammenhängen mag, wesentlich aber wohl auf den chemischen Umsetzungen beruht, welche der Glühprozeß hervorruft. So z. B. wird Eisenoxydhydrat in Eisenoxyd übergeführt und dadurch dunklere Färbung erzielt.

Zum Brennen der Erdfarben wendet man sog. Flammöfen an; ein solcher ist in Abb. 254 im Längsschnitt dargestellt.

Die flache Herdsohle eines solchen Ofens wird von beiden Seiten erhitzt, wo längs der ganzen Sohle vertieft liegende Feuerstellen angeordnet sind, die ihre Flammen über die eingebrachte Farberde hinwegstreichen lassen. Die Sohle ist durch ein starkes Gewölbe überdeckt, welches die Flammen zusammenhält und die Hitze auf das Brenngut niederdrückt. Von der Vorderseite wird der Ofen beschickt und das Material nach Bedarf umgekrückt. Wenn die Abgase nicht in eine allgemeine Esse abgeleitet werden, so wird auch am Vorderrand des Flammofens eine besondere Esse für diese angebracht. Je nach dem verwendeten Rohmaterial werden die Feuerstellen mit oder ohne Rost betrieben; zwischen Feuerstelle und Herdsohle befindet sich eine Feuerbrücke, die nur gerade so hoch ist, um das Feuerungsmaterial von dem Brenngut zu trennen und den Flammen die Richtung anzugeben. In der Vorderwand des Ofens führen 2 Türen in die beiden Feuerstellen und die Mitteltür auf die Herdsohle; gleich hinter dieser Tür ist am vorderen Ende der Sohle eine Öffnung mit Schieber angebracht, durch welche das fertig gebrannte Gut in einen untergeschobenen Wagen entleert wird.

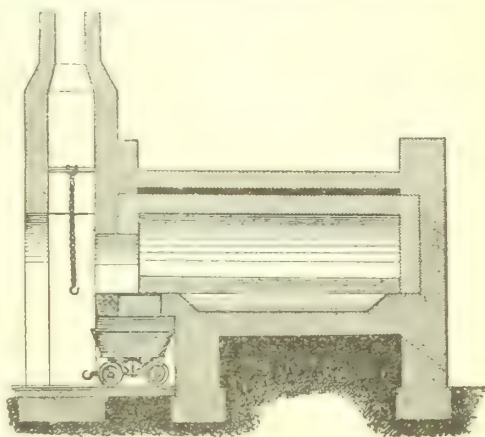


Abb. 254. Flammofen zum Brennen von Erdfarben.

Neuerdings werden diese Öfen oft als eine Art Muffelöfen ausgebildet; in diesem Fall liegt die Feuerung unter der Herdsohle und wird das Verbrennungsgas von rückwärts vor dem Abzug in die Esse noch einmal über das auf dem Herd liegende Brenngut zurückgeführt, so daß eine doppelte Erhitzung stattfindet. Man kann in solchen Öfen auch eine zweite Herdsohle über der ersten, welche mit dem Gewölbe dann eine Art Muschel bilden, anordnen, unter und über die das Feuer und die Heizgase in zweiter Ausnutzung hinwegstreichen, wobei dann ein Trocknen und Vorerhitzen der dort aufgegebenen Farberden stattfindet.

Ob das Material in Stücken oder in Pulver in die Öfen gegeben wird, wie dick die aufzugebende Schicht, wie lang die Dauer des Erhitzens sein muß, ob nach erfolgter Calcinierung das Gut in eisernen Behältern trocken abgekühlt wird, oder durch Einkrücken in Behälter mit kaltem Wasser abgeschreckt wird, hängt jeweils von dem in Frage kommenden Produkt ab.

5. Das Mischen und Schönen.

Das Mischen der Farben verschiedener Tönung ist eine Manipulation, die manchmal mit dem Pulverisieren verbunden werden kann und für die Erdfarbenfabrikation deswegen von besonderer Wichtigkeit ist, weil die farbigen Erden, je nach der Verschiedenheit der Fundstelle und Schicht, nicht immer in gleicher Tönung

gefördert werden. Es ist dann nötig, nach bestehenden Standardproben oder vorliegenden Mustern die entsprechenden Töne auszumischen.

Das Mischen geschieht auf die primitivste Weise durch Umschäufeln der Farben in offenen großen Holzkästen. Rationeller und schneller verfährt man, wenn man das Mischen in Kollergängen, Kugelmühlen und ähnlichen Apparaten vornimmt, die ein homogeneres Durcheinanderarbeiten bewirken.

Der schon erwähnte Prozeß des Schönnens der Erdfarben findet in eben dieser Weise statt. Es kann in zweierlei Weise geschehen: indem man entweder die Erdfarbe als Substrat nimmt und Teerfarbstoffe darauf fällt und fixiert, oder indem man mit Farblacken oder auch mit anorganischen Pigmentfarben (Chromgelb besonders) mischt. Es lassen sich auf diese Weise Farbprodukte erzielen, die von lebhaften, warmen Tönen und oft recht gut haltbar sind, aber in allen Fällen höher zu stehen kommen als reine Erdfarben und dementsprechend höhere Handelspreise haben. Das Schönen, wie es heute zuweilen noch betrieben wird, ist also keine Manipulation, durch die die Farbe minderwertig wird, sondern im Gegenteil meistens erheblich verbessert wird. Das einfache Anfärben mit Teerfarbstofflösungen kommt heutzutage wohl kaum mehr vor, es liefert natürlich immer nur wenig beständige Produkte.

Um zu prüfen, ob eine Mischung vollkommen ist, d. h. ob die Farbe einen homogenen Farbton angenommen hat, bringt man einen kleinen Haufen des Mischgutes auf weißes Papier und streicht ihn mit einem Horn- oder Metallspatel unter mäßigem Druck glatt aus. Auf der glatten Strichfläche dürfen dann, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einer Lupe, keine einzelnen Pünktchen oder Körnchen der verschiedenen Komponenten sich unterscheiden lassen; solange dies noch der Fall ist, sind die Farben nicht genügend fein pulverisiert und nicht innig genug gemischt.

6. Das Formen.

In einzelnen Fällen wird bestimmten Erdfarbenprodukten eine bestimmte Form gegeben, in der sie getrocknet und in den Handel gebracht werden. Es handelt sich dabei hauptsächlich um kleine runde oder viereckige Täfelchen oder um die sog. Hütchenform, das sind kleine Kegel. Kleine viereckige Täfelchen werden dadurch erzielt, daß der steife Farbbrei in Trockenkästen eingestrichen wird, die in ganz kleine quadratische Fächer eingeteilt sind. Die trockene Farbe fällt aus diesen in kleinen Täfelchen heraus. Kleine runde Scheibchen kann man auf ähnliche Weise gewinnen, größere werden mit einem runden Stanzmesser aus dem Farbkuchen herausgestochen. Hütchen erzielt man, indem man den mäßig festen Farbbrei in einen Kasten einfüllt, dessen Boden mit zahlreichen gleich großen Löchern versehen ist. Der Kasten wird maschinell in eine bestimmte Höhe gezogen und dann auf einen massiven Steintisch fallen gelassen. Durch das heftige Aufstoßen des Kastens wird der Farbbrei in Form kleiner Kegel durch die Löcher auf ein untergelegtes Papier getrieben, und es werden auf diese Weise mit jedem Stoß, je nach Größe des Kastens, mehrere hundert Kegel auf einmal erhalten.

Weißer Erdfarben.

A. Bariumhaltige Erdfarben.

1. Schwerspat, Bariumsulfat, schwefelsaures Barium, Mineralweiß.

Der Schwerspat ist eines der wichtigsten weißen Farbmaterien für viele Zweige der Farbenindustrie. Er wird in Deutschland ziemlich häufig gefunden im hessischen Odenwald, in Bayern (Spessart) bei Lohr a. M., in Baden bei Waldshut, in Thüringen,

im Harz, ferner in Böhmen, England u. s. w. und kommt in mehr oder minder umfangreichen Lagern, oft in gewaltigen Gängen im vulkanischen Urgestein vor. Man findet den Schwerspat oft sehr rein weiß und mit wenig fremdem Gestein gemengt, in diesem Fall in großen krystallinischen Stücken; in Gesellschaft mit Metallsulfiden, Blei und Antimon, Eisen- und Kupferkiesen, findet er sich in gelblichen, grauen, grünlichen und rötlichen Brocken und Erden. Daneben kommen die Varietäten in schaliger Form (Bologneser Spat) und stängeliger Form (Stangenspat, Federbaryt) vor.

Der Schwerspat besteht aus der chemisch außerordentlich widerstandsfähigen Verbindung Bariumsulfat = $BaSO_4$; zuweilen ist ein Teil des Bariums durch Strontium oder Calcium (Kalkbaryt) ersetzt. Er ist in dünnen Lamellen durchscheinend bis durchsichtig, und einzelne Arten haben die Eigenschaft, nach dem Glühen, zuweilen auch nach intensiver Sonnenbestrahlung zu phosphorescieren. Das *spez. Gew.* beträgt 4,3–4,7.

Bei der Aufarbeitung werden die einzelnen Brocken, je nach der Farbe und Reinheit, zunächst sortiert und dann in ein großes Bassin gegeben, in welchem sie durch Anspritzen mit Wasser und Umkrücken von anhängender Gangart und erdigen Massen befreit werden. Das Bassin hat einen Siebboden, durch den diese Unreinigkeiten mit dem Wasser abgeführt werden. Die so gereinigten Mineralbrocken werden getrocknet, noch einmal nach der Farbe sortiert und sodann zerkleinert. Dies geschieht, indem man große, harte Brocken zunächst auf einer Brechmaschine grob zerkleinert und dann im Kollergang weiter behandelt. Feinere und weichere Förderungen kommen gleich auf den Kollergang und werden aus diesem zum Feinmahlen auf den Mahlgang übergeführt. Je nach der zu erzielenden Feinheit wird eine 3–4malige Mahlung auf ebenso vielen verschiedenen Mahlgängen vorgenommen. Die Mahlgänge sind untereinander durch Transporteure, Transportschnecken, Paternosterwerke und ähnliche Vorrichtungen verbunden, um Zeit und Arbeit zu sparen. Der 4mal gemahlene Schwerspat ist so fein, daß er zwischen den Fingern kaum mehr fühlbar ist.

Wenn der Spat zu stark gefärbt ist, so wird durch einen Zusatz von etwas Ultramarin, das beim Feinmahlen beigegeben wird, ein reiner weißer bzw. grauer Ton zu erzielen gesucht. Auch findet zuweilen ein Bleichverfahren statt, welches darin besteht, daß der feine Schlamm mit Salzsäure behandelt und darauf kräftig mit Wasser ausgewaschen wird, um auf diese Weise das färbende Eisen u. s. w. in Lösung zu bringen.

Der reinste, weißeste und feinstgemahlene Schwerspat kommt unter der Bezeichnung Blüten- oder Floraspat in den Handel, die übrigen Sorten werden als Qualität I und II, als rötlich, gelblich u. s. w. benannt. Der Versand geschieht in Fässern und Säcken.

Eigenschaften. Schwerspat ist ein geschmack- und geruchloses Pulver, das gegen die Einwirkung von Säuren und Alkalien, gegen Lichtstrahlen und die Atmosphärien vollkommen widerstandsfähig ist. Er hat eine außerordentlich geringe Deckkraft und ist deswegen für sich allein als weißes Farbmaterial überhaupt nicht zu verwenden. Man gebraucht ihn daher als Zusatzmittel zu anderen Farben, die man dadurch verbilligen kann, und als Substrat allein oder in Verbindung mit Tonerdehydrat zur Herstellung von Farblacken (z. B. für die Tapetenfabrikation) und Anstrichfarben. Auch für die künstlichen anorganischen Farben (Miloriblau, Chromgelb, Chromgrün u. s. w.) wird Schwerspat als wichtiges Zusatzmittel verwendet, und er ist dabei nicht nur ein einfaches Verbilligungsmittel, sondern bewirkt oft erst die

volle Wirkung der Farbe, indem er die zu tiefen, deckenden Nuancen aufhellt und dadurch erst zur Geltung bringt.

Um im angeriebenen Zustand eine Konsistenz zu erzielen, für die manche Farben bis zu 50 % ihres Gewichts an Ölfirniszusatz erfordern, braucht der Schwerspat nur ca. 8 %; es liegt also nahe, daß ein Zusatz von Spat durch Minderverbrauch von Ölfirnis die angeriebenen Farben erheblich verbilligen kann; eine Erfahrung, von welcher dementsprechend Gebrauch gemacht wird, umsomehr, als die mangelnde Deckkraft des Schwerspats ziemlich erhebliche Mengen an Zusatz gestattet.

Verwendung. Abgesehen von der Verwendung in der Farbenindustrie dient der Schwerspat auch als Ausgangsmaterial für alle Bariumsälze und -präparate. Glüht man Schwerspat mit einem Drittel seines Gewichts an Kohle, so wird er zu Bariumsulfid reduziert, und diese Verbindung dient dann zu weiterer Verarbeitung; auch kann man den Spat mit kohlen-sauren Alkalien umschmelzen und erhält dann wasser-unlösliches kohlen-saures Barium neben den wasserlöslichen Alkalisulfaten.

Künstlich gefälltes Bariumsulfat: Blanc fixe, Permanentweiß findet eine ähnliche Anwendung in der Farbenindustrie wie der Schwerspat, ist aber bedeutend feiner und weicher (Bd. II, 179 ff).

2. *Witherit, kohlen-saures Barium, Bariumcarbonat.*

Das Mineral ist an sich eigentlich keine Farbe, dient aber als sehr wichtiges Rohmaterial für die Fabrikation des künstlichen Schwerspats, des Blanc fixe. Witherit kommt in geringer Menge in Deutschland, hauptsächlich aber in England vor und wird fast ausschließlich von dort bezogen. Es hat die chemische Zusammensetzung $BaCO_3$ und das spez. Gew. 6,8–7,9. – Das Mineral wird selten in reiner weißer Farbe gefunden. Es wird in Salzsäure gelöst, und diese Lösung, welche also Bariumchlorid enthält, dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung zahlreicher Bariumverbindungen (Bd. II, 170).

B. Calciumhaltige Erdfarben.

1. *Gips, schwefelsaurer Kalk, Calciumsulfat, Leichtspat, Lenzin, Annalin, Anhydrit, Federspat, weiße Erde.*

Für das Vorkommen des Gipses in der Natur sind 2 Varietäten zu bemerken, nämlich: der eigentliche Gips, welcher 2 Mol. Krystallwasser enthält gemäß der Formel $CaSO_4 + 2H_2O$, und die wasserfreie Verbindung, ein Mineral, welches Anhydrit genannt wird. Der eigentliche Gips krystallisiert monoklin, der Anhydrit rhombisch.

Die mineralische Struktur, in welcher der Gips vorkommt, ist sehr vielseitig; in unreinem dichten Gefüge bildet er als Gipsstein mächtige Gebirgszüge, z. B. am Südrand des Harzes. Körnig krystallinisch wird er Alabaster genannt. In weit ausgedehnten Insellagern finden wir ihn als Gipsspat, Gipsglas, Marienglas, Frauenglas, Fraueneis, Selenit, Lapis specularis; in parallellaufenden krystallinischen Fasern, die oft schönen Seidenglanz zeigen, als Stengel-, Faden-, Seiden-, Atlasgips; schuppig in lose zusammengehäuften Blättchen als Gipsblüte, Schaum- oder Schneegips. Als Polyhalit wird eine Varietät bezeichnet, welche, mit Kalium- und Magnesiumsulfat verbunden, in den Steinsalzlagern von Staßfurt, Berchtesgaden, Ischl vorkommt.

Neben der genannten Fundstelle am Harz findet sich Gips in Thüringen, Franken, Württemberg, Rußland, Kur- und Livland, Amerika, Neuschottland, Italien u. s. w. teilweise in ganz bedeutenden Lagern.

Der reinweiße gemahlene wasserhaltige Gips findet sich im Handel, je nach Reinheit und Feinheit, unter der Bezeichnung Leichtspat, Lenzin und Federweiß, gegläht führt der gemahlene Gips den Namen Annalin.

Die Aufarbeitung des Gipses besteht in dem Feinmahlen, das etwa in der gleichen Weise vor sich geht, wie es beim Schwerspat erwähnt worden ist.

Verwendung. Als Leichtspat und Annalin findet der Gips in der Farbenfabrikation Anwendung, allerdings seiner schlechten Deckkraft wegen nicht als Farbe für sich allein. Aber zahlreiche Farben für Anstrich und Dekorationsmalerei: Bleichromate, Ultramarin, Bremerblau, Chromgrün, die roten und gelben Erdfarben, Manganbraun, Farblacke u. s. w. erhalten davon oft mehr oder minder reichliche Zusätze, welche, ohne die Farbtöne wesentlich zu beeinträchtigen, zu billigeren Produkten führen. Es ist selbstverständlich Voraussetzung, daß für diese Zwecke nur feinst vermahlene Material verwendet wird, und daß möglichst die Herstellung der Farbe, z. B. das Ausfällen von Chromgelb, Farblacken u. s. w. in Gegenwart des Gipses stattfindet. Denn im Fall einer mechanischen Zumischung oder Verwendung groben Materials würde man die Gipskörnchen durch die Lupe erkennen können, oder beim Aufstrich mit dem Messer als weiße Streifen wahrnehmen.

2. Kreide, kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat; Wiener, Maler-, Spanische, Marmor-, Schlamm-, Champagner-, Kölner, Pariser Kreide; Blanc de Briançon, -de Meudon, -de Rouen, -de Troyes, -de Paris, -d'Orléans, Blanc minéral, Craie, Bongivalweiß, Kreideweiß.

Die Kreide bildet den wesentlichsten Bestandteil der sog. Kreideformation und findet sich in mächtiger Ausdehnung an verschiedenen Orten der Erde; in Europa z. B. an der englischen Küste, auf den dänischen Inseln, Schweden, Rügen, Usedom, Wollin, in Frankreich in der Champagne, ferner in Spanien, Portugal; desgleichen in Kleinasien, Ostindien, Amerika u. s. w. Sie stellt entweder einen feinen, weichen, lockeren Kalkstein oder harte steinige Massen dar, welche oft Feuersteinknollen einschließen. Die gewöhnliche Kreide besteht aus mikroskopisch kleinen Schalen organischer Wesen (Foraminiferen, Bryozoen, Mollusken, Krebse). Ihre chemische Zusammensetzung ist CaCO_3 = kohlensaures Calcium.

Die Aufarbeitung der rohen Kreide wird meistens durch einen Verwitterungsprozeß eingeleitet, indem man größere Haufen des gebrochenen Materials an der freien Luft längere Zeit in Schnee und Regen lagern läßt. Nicht nur der Wechsel feuchter und trockener Witterung, sondern besonders auch der Frost bewirkt eine Auflockerung des Minerals, welches — nach der Reinigung von groben und harten fremden Gesteinsmassen — dann in Naßmühlen oder auch vorher in Schlag- oder Schleudermühlen zerkleinert wird. In den Naßmahlgängen wird die Kreide für den Schlammprozeß vorbereitet, bei welchem infolge der Differenz im spez. Gew. zwischen Gangart und Kreide erstere durch Absetzen aus der aufgeschlämmt im Wasser enthaltenen Kreide ziemlich leicht und vollständig ausgeschieden werden kann.

Das Schlämmen geschieht meist in einer runden, in die Erde eingebauten Grube, deren Wände ausgemauert oder mit Brettern ausgelegt sind. In der Grube befindet sich ein Rührwerk, dessen unterster Rührflügel zu einem Rechen ausgebildet ist, der das am Boden lagernde Material aufrührt. Das Rührwerk kann durch mechanische Kraft oder durch Zugtiere betrieben werden. Mit dieser Schlammgrube stehen eine Anzahl rechteckiger Bassins durch Rinnen in Verbindung.

Der Schlammtrieb verläuft nun in der Weise, daß in das $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$, mit Wasser gefüllte Schlamm-bassin unter Bewegung des Rührwerks das zerkleinerte Mineral eingetragen wird und eine gehörige Durchmischung und Aufrührung erfährt. Ist die Aufschlämmung eine genügende, so öffnet

man den oder die Ablaufkanäle und leitet gleichzeitig einen kräftigen kontinuierlichen Wasserstrom in die Schlammgrube. Die obere Schicht der Schlammflüssigkeit läuft dann in die Rinnen über und leitet das Schlammgut in die Absatzbassins. In dieser oberen Schlammschicht sind natürlich nur die feinsten Anteile der suspendierten Kreide enthalten, die, in den Absatzgruben der Ruhe überlassen, sich allmählich zu Boden setzen. Die weniger feinen Anteile bleiben in der Schlammgrube zurück und werden mit weiteren Mengen Rohmaterial wiederholt aufgearbeitet. Das in den Absatzgruben geklärte Wasser wird durch Pumpen von dem Bodenschlamm entfernt; der letztere kann durch Filterpressen getrieben oder durch Ausbreiten auf Brettern an der Luft oder in Trockenräumen getrocknet werden.

Die auf diesem Wege gewonnene Schlämmerkide wird in trockenem Zustand noch einmal gemahlen, was in Schlag- oder Schleudermühlen geschieht, und feinere Produkte werden gegebenenfalls noch einem Sieb- und Sichtprozeß unterworfen.

Besonders reine Funde von Kreide kann man auch ohne den umständlichen Schlämmpozeß aufarbeiten. Es findet dann eine sehr feine trockene Vermahlung und ein intensiver Sichtprozeß statt, und diese gewonnene sehr feine und weiße Kreide führt im Handel die Bezeichnung „gestäubte“ Kreide.

Anwendung. Nur sehr feinkörnige Kreide kann für Mal- und Anstrichzwecke Verwendung finden. Als Wasserfarbe hat die Kreide eine starke Deckfähigkeit, als Ölfarbe so gut wie gar keine. Es rührt dies daher, daß die Kreide mit dem Ölfirnis eine seifenartige Verbindung eingeht, welche transparent ist. Auch trocknen Ölfarbenanstriche aus Kreide nur sehr langsam und zeigen ein schmutziggelbes Aussehen. Da aber die Kreide, mit Leimwasser angerührt, schon an sich, aber auch unter Zusatz von anderen, selbst sehr schlecht deckenden Farben sehr glatte und gleichmäßige, gut deckende Farbaufstriche liefert, so findet sie sowohl zu Anstrichleimfarben als auch besonders in der Tapetenfabrikation eine sehr vielseitige Anwendung.

Der gewöhnliche Kalkstein, ebenfalls CaCO_3 , findet sich als Muschelkalk und Firnkalk. Er hat als Farbmaterial insofern Bedeutung, als er in gebranntem Zustand als Anstrichfarbe für Stein- und Mauerwände gebraucht wird. Zu diesem Zweck wird der Kalkstein gebrannt und geht dann nach der Formel $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ in Calciumoxyd über. Dieses Calciumoxyd, der gebrannte Kalk, wird mit Wasser behandelt: „gelöscht“, wobei sich nach der Formel: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ Kalkhydrat bildet. Mit wenig Wasser angemacht, heißt diese Verbindung Kalkmilch und dient, wie erwähnt, als Anstrichfarbe für Mauern. Ein solcher auf eine Mauer aufgetragener Kalkanstrich liegt anfangs locker und weich darauf und läßt sich mit dem Finger abreiben; mit der Zeit findet aber ein Abbindeprozeß statt, indem sich das Kalkhydrat unter Aufnahme von Kohlensäure in Calciumcarbonat umsetzt: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und dabei vollkommen erhärtet. Man kann das Festwerden und Abbinden der Kalkhydratfarben beschleunigen und den Anstrich erheblich widerstandsfähiger gegen mechanische und feuchte Einflüsse machen, wenn man der Kalkmilch Casein zusetzt oder sie mit Milch oder Quark anrührt, die ebenfalls Casein enthalten. Auf der Bildung dieser widerstandsfähigen Caseinkalkverbindung beruht die Fabrikation der wetterfesten Anstrich- und Fassadenfarben, die in teigförmigem Zustand geliefert werden und durch Zusatz von anderen Erd- oder sonstigen anorganischen Farben in den verschiedensten Nuancen angefertigt werden können.

Der früher als Pariserweiß bezeichnete Kalkspat findet heute in der Farbenindustrie kaum noch Verwendung.

C. Aluminiumhaltige Erdfarben.

Kieselsaure Tonerde, Ton, Porzellanerde, Kaolin, Pfeifenton, weißer Bolus.

Die Lager dieses Minerals sind weit verbreitet — man findet sie bei Halle, Meißen, Aschaffenburg, in Oberfranken, Oberpfalz, Böhmen, Mähren, Ungarn, England, Frank-

reich — und es ist oft durch Beimischungen von Metallverbindungen mehr oder minder gefärbt. Die Tone dienen ebenfalls nicht für sich allein als Farben, sondern werden anderen Farben beigemischt oder als Substrate für Farblacke verwendet.

Trockene Mischungen von Erdfarben mit Tönen sind nicht empfehlenswert. Einmal ist es bei der fettigen Beschaffenheit des Minerals sehr schwierig und langwierig, homogene und innige Mischungen zu erzielen, andererseits trocknen die Tone als Ölfarbenanstriche sehr langsam und schlecht. Für Leim- und andere Wasserfarben eignet sich dagegen der Ton ganz befriedigend und findet für diese Zwecke auch vorwiegend Verwendung.

Gelbe Erdfarben.

Ocker (Ocher). Sie sind Verwitterungsprodukte eisenhaltiger Feldspate, man kann sie als Tone und Mergel (d. h. kalkhaltige Tone) auffassen, deren Färbung durch einen Gehalt an Eisenoxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Mangan bestimmt wird. Die Ocker enthalten daneben Silicate, Barium- und Calciumverbindungen, Ton u. s. w. und zeigen eine ganz unregelmäßige und variierende Zusammensetzung.

Das Vorkommen der Ocker ist über die ganze Erde weit verbreitet; sie finden sich meist in Nestern im Flözgebirge und werden entweder bergmännisch oder durch Tagbau gewonnen. Die bedeutendsten Vorkommen in Deutschland sind bei Ocker bei Goslar, Elbingerode, Jena, Rausbach, Wunsiedel, Siegen, Saalfeld, Königsee u. s. w. Außerdem liefern Frankreich, Italien, England, Australien besonders schöne Ocker.

Die gewonnene Roherde wird zunächst von allen groben Verunreinigungen gesäubert, die nicht färbenden Beimengungen entfernt und die Farberde dann im Freien gelagert. Dieser Auswitterungsprozeß wird besonders durch die Lagerung über Winter unterstützt und oft über mehrere Jahre ausgedehnt. Er bewirkt eine leichtere und feinere Verteilbarkeit der Erde. Die so vorbereitete Erde wird sodann zerkleinert, auf Naßmühlen vermahlen und endlich geschlämmt. Die geschlämmte Farberde wird ev. filtriert, sodann getrocknet, wiederum feinst pulverisiert und endlich gesichtet.

a) Gelber Ocker, Chamois, Chinesischgelb, gelbe Erde, Goldgelb, Goldocker, Kollerfarbe, gelbe Hausfarbe, Satinocker, Schöngelb, Rheingauer Erde, Ölocker, Bronzeocker, Satinober, Oxydgelb.

Die Färbung des gelben Ockers ist durch den Gehalt an Eisenoxydhydrat bedingt und umso reiner, je weniger andere Oxyde, insbesondere die des Mangans, anwesend sind. Mit steigendem Gehalt an Eisenoxydhydrat wird die Färbung intensiver und lebhafter, und auch die Weichheit, Deckkraft und das Färbevermögen werden vorteilhaft beeinflußt.

Ocker, welche durch einen erheblichen Gehalt an Eisenoxydhydrat und auch an Mangan eine zu dunkle, oft ausgesprochen bräunliche Färbung besitzen, sind im allgemeinen für sich allein und rein schwer zu verwerten. Sie dienen aber zur Herstellung von Mischfarbe, z. B. Olivgrün, mit gelben und grünen Mineralfarben; auch mischt man sie mit Schwerspat, Gips, Lithopone, Chromgelb u. s. w. zu den verschiedensten Nuancierungen für Anstrichzwecke. So ist z. B. der sog. Chromocker ein Gemisch aus Ocker und Chromgelb.

Für die Verwendung von Öl- und Lackfarben besteht zwischen den einzelnen Ockersorten ein großer Unterschied bezüglich ihrer Trockenfähigkeit. Die fetten, tonigen Ocker bedürfen einer erheblich größeren Menge an Firnis und trocknen daher langsamer und nicht so hart, wie die mageren, kalkhaltigen Ockersorten.

Die wichtige Eigenschaft der Ocker, durch Erhitzen ihre Färbung und sonstigen physikalischen Eigenschaften zu verändern, haben wir beim Calcinierungsprozeß bereits erwähnt. Das vorhandene gelbbraune Eisenoxydhydrat wird beim Calcinieren durch den Verlust seines Hydratwassers in das rotgefärbte Eisenoxyd, das Manganoxydhydrat in Manganoxyd verwandelt. Ebenso werden aber auch die übrigen Bestandteile des Ockers, Ton, kohlensaurer Kalk u. s. w., durch die Glühhitze beeinflusst, und die Veränderung des Glühprodukts äußert sich darum nicht nur in der dunkleren Färbung, sondern auch in der erhöhten Deckkraft, dem schwereren spez. Gew. und der weicheren Struktur. Die Intensität der nach dem Calcinieren entstehenden Nuancen ist im allgemeinen weder von der Dauer, noch von der Höhe der Temperatur der Erhitzung, sondern nur von der chemischen Zusammensetzung des Minerals abhängig, weil das Eisenoxyd bei den vorhandenen Bedingungen in seiner Tönung nicht mehr veränderlich ist. In seltenen Fällen können allerdings stark calciumcarbonathaltige Ocker durch allzulange Erhitzung mißfarbig, graubraun werden.

Das Austreiben des Hydratwassers und die Zerstörung der im Mineral enthaltenen organischen Substanz durch die Calcinierung bewirkt auch bei den meisten Ockern eine erhöhte Trockenfähigkeit in Ölfarben.

b) Roter Ocker.

Die durch Tagbau gewonnene rote Varietät der Ocker steht der gelben bedeutend nach an Wichtigkeit als Farbmateriale. Sie steht in der Färbung zwischen den gelben ungebrannten und den roten gebrannten Sorten, und findet für billigere Anstrichfarben und ordinärere Tapetenfarben eine beschränkte Anwendung. Fundstätten brauchbaren Materials sind am Roten Berg bei Saalfeld, am Oberharz, in Hessen-Nassau, in Böhmen, England, Frankreich, wo sie in derben tonigen Massen mit erdigem Bruch auftreten.

c) Terra di Siena, Terra ombre, Italienische Erde, Mahagonibraun.

Die mit diesem Namen bezeichnete Farberde ist das reinste, in der Natur vorkommende Eisenoxydhydrat und zeichnet sich durch besonders satte und feurige Nuancen aus. Sie wird im Tagbau als dunkelbraun bis gelblichbraun gefärbte ziemlich harte Brocken gefunden, die durch die Vermahlung ein hochgelbes bis bräunlichgelbes Pulver liefern. Durch den Brennprozeß werden die verschiedensten Nuancierungen in Braun, Rötlichbraun, Orange gelb bis Dunkelrot erhalten, u. zw. sind diese Erdfarben sehr wenig deckend, so daß man sie rein als Lasurfarben verwenden kann. In Firnisaustrichen dunkelt die Sienaerde erheblich nach und trocknet ziemlich langsam. Terra di Siena findet in der Kunstmalerei und in den graphischen Gewerben eine ziemlich vielseitige Anwendung sowohl rein für sich als auch in Mischungen mit Teerfarbstofflacken.

In manchen derartigen Gemischen dient die Sienaerde als Substrat, auf welches der Farbstoff gefällt und fixiert wird, ein solches Produkt ist der sog. Acajoulack. Dieser und manche der feineren und besseren Sorten gebrannter und ungebrannter Terra di Siena kommen in Form von Hütchen, viereckigen und runden gerippten Täfeln in den Handel.

Die sog. Schlammocker und Vitriol- oder Grubenocker sind keine natürlichen Erdfarben, sondern Neben- und Abfallprodukte, die aus dem Alaunschlamm der Alaunwerke, oder beim Auslaugen der für die Eisenvitriolgewinnung dienenden Eisenkiese gewonnen werden.

Rote Erdfarben.

Streng genommen wäre hierher der natürliche Zinnober zu zählen, der aber als Farbmateriale gar keine Verwendung mehr findet und von dem künstlich her-

gestellten vollkommen verdrängt ist. Auch andere rote erdige Mineralien, wie der Roteisenstein, der Eisenglimmer, kommen als Farben nicht in Betracht.

Die roten, natürlichen Mineralfarben sind ausschließlich Eisenoxydverbindungen und unterscheiden sich in zweierlei Gruppen: solche, die fertiggebildet in der Natur vorkommen, d. i. Bolus oder Rötél, und solche, die durch eine entsprechende Bearbeitung von Naturprodukten erst gewonnen werden.

a) **Roter Bolus** (Rötél, Rotkreide, Siegelerde, Lemnische, Striegauer Armenische Erde).

Der Rötél ist eine Tonart, welche durch einen hohen Eisengehalt hell- bis tiefdunkelrot gefärbt ist. Rötél wird bei Wunsiedel, bei Striegau in Preußisch-Schlesien, bei Scheibenberg in Sachsen, bei Göttingen, am Rhein, in Karlsbad, in Armenien, auf der Insel Lemnos, auf Malta, in Ungarn u. s. w. in großen Lagern gefunden, kommt zuweilen in großen, zentnerschweren Blöcken in den Handel und ist mit Sand und Quarz meist mehr oder minder verunreinigt.

Mit Wasser übergossen, zerfällt der Bolus und läßt sich leicht und gut schlämmen und auf diese Weise von seinen Verunreinigungen trennen. Wenn man den Bolus glüht, so wird er härter und weniger leicht bearbeitbar, ohne daß er seine Färbung wesentlich verändert.

Als Ölfarbe ist der rohe Bolus gar nicht verwendbar, der geglühte wird in einzelnen Qualitäten unter der Bezeichnung Steinrot auch zu Ölanstrichen verwendet. In der Hauptsache dient der Bolus nur für Wasserfarben zum Anstrich von Kalkwänden, Holzverschalungen u. dgl. Besonders reine und lebhaft ziegelrot gefärbte Sorten werden zu Rotstiften und roter Schreibkreide verarbeitet. Man kann ihn auch mit Schwerspat, Kalk, Gips mischen und erzielt auf diese Weise Fleischfarben und pfirsichblütenartige Töne.

b) **Eisenmennige**. Diese Farbe, welche aus 82–88 % reinen Eisenoxyds besteht, wird aus einer Reihe von Eisenerzen gewonnen und ist daher eigentlich keine Farbe, die fertig in der Erde gefunden wird. Die Rohmaterialien sind:

1. Roteisenerz (Eisenglanz, Roteisenstein, Hämatit), Fe_2O_3 , eine derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxyds, deren einzelne Vorkommen als Glaskopf, Blutstein, Eisenrahm, Eisenocker, Kieseisenstein (mit Silicaten gemischt), Minette (mit Kalk gemischt) bezeichnet werden. Eisenglanz ist krystallisiertes Eisenoxyd.

2. Raseneisenstein, Wiesenerz, Morasterz, Sumpferz, See-Erz besteht aus Eisenoxydhydrat und Eisenoxydulhydrat mit wechselnden Mengen von Mangan und anderen Nebenbestandteilen. Es findet sich in knolligen oder schlammartigen Massen.

3. Brauneisenerz, Limonit, ein höher oxydiertes Eisen von dichtem, derbem, faserigem oder ockerigem Vorkommen, meist alle 3 Varietäten nebeneinander.

Um Eisenmennige herzustellen, werden geeignete Erze der genannten Arten ausgesucht und einem Glühprozeß unterworfen, nach welchem die erkalteten Erze eine bläulichrote Farbe angenommen haben. Manche Erze zerfallen beim Glühen zu Pulver, andere behalten ihre Härte und äußere Form bei, viele andere sintern zusammen, werden glasig und spröde. Das Glühprodukt wird sodann zerkleinert, je nach dem Verhalten naß oder trocken vermahlen, geschlämmt und getrocknet. Der beim Schlämmen gewonnene Farbbrei ist die Eisenmennige, welche, wiederum zu einem feinen Pulver vermahlen, die übliche Handelsware abgibt. Sie ist ein bläulich-rot bis bräunliches Pulver, von starker Deckkraft und großer Widerstandsfähigkeit. Ölanstriche mit Eisenmennige trocknen zwar langsam, aber sehr fest auf und bieten für Eisen und Holz außerordentlich wirksame Schutzanstriche.

Erwähnt sei hier noch:

4. Englischrot (Preußischrot, Colcothar, Caput mortuum, Totenkopf, Venetianerrot, Italienischrot, Pragerrot, Polierrot, auch Engelrot fälschlich genannt), welches aber schon mehr ein Nebenprodukt der chemischen Industrie ist; es wird aus dem Alaunschlamm und Vitriolschlamm gewonnen und kann nicht mehr als Erdfarbe angesprochen werden.

Grüne Erdfarben.

Grüne Erde; Böhmisches, Cyprisches, Französisches, Tiroler, Veroneser Erde, Steingrün, Seladongrün.

Diese Erde ist ein Magnesiumtonerdesilicat (Augit) von sehr wechselnder Zusammensetzung. Die Färbung ist kein ausgesprochenes intensives Grün, sondern mehr ein Graugrün. Am meisten grün erscheinen die am Monte Baldo bei Verona, in Böhmen und in Tirol gefundenen Erden; außerdem sind Fundstätten am Harz, bei Zwickau und in Hessen u. s. w., wo das Mineral meist in geringen Mengen in kleineren Lagern gefunden wird. Die Färbung rührt von Eisenverbindungen her, und die Veroneser Erde ist grüspanartig, die cyprische apfelgrün, die böhmische grasgrün, alle aber nur matt gefärbt.

In rohem Zustand bilden die grünen Erden feuchte, tonartige, zähe und harte bis erdige Massen von verschiedener Färbung und Reinheit. Die aus der Grube geförderten Stücke werden an Ort und Stelle sortiert und besonders von den anhaftenden gelben, ockerartigen Anteilen befreit. Die weitere Aufbereitung geschieht durch Trocknenmahlung und bei besseren Sorten durch Schlämmen. Das gemahlene Farbpulver stellt ein leichtes, unfühbares, zuweilen auch etwas rauhes Pulver dar, das sich etwas fettig anfühlt. Mit der Spachtel ausgestrichen, zeigt es eine glänzende Strichfläche. Wenn man grüne Erde calciniert, so nimmt sie eine braunrote Färbung an.

Als Anstrichfarbe für sich allein findet heute die grüne Erde kaum noch Verwendung, da die Farbentechnik grüne Farben von sehr viel lebhafterer Färbung bei gleicher Beständigkeit bietet. Besonders reine Sorten werden zuweilen in der Kunstmalerei gebraucht. Die verschiedenen Arten der Augite werden aber in der Farbfabrikation als Substrate für die Herstellung der Kalkfarben vielseitig verwendet. Sie haben die Fähigkeit — vermöge ihres Gehalts an Kieselsäure — basische Teerfarbstoffe ohne Fällungs- und Fixiermittel zu binden; die auf diese Weise gewonnenen Farblacke sind unempfindlich gegen die alkalische Wirkung des Kalkes und können also zum Nuancieren von Kalkfarben für Anstrichzwecke dienen. Freilich ist die Aufnahmefähigkeit und Fixierungskraft den Teerfarbstoffen gegenüber nicht immer die gleiche; je nach ihrem Gehalt an Kieselsäure und ihrer eigenen natürlichen Färbung nehmen die Augite mehr oder weniger Teerfarbstoff auf und variieren dementsprechend die Färbung des fertigen Produkts.

Zuweilen wird die grüne Erde mit sehr verdünnter Salzsäure einmal in den für den Schlammprozeß bestimmten Gefäßen behandelt. Durch diese als „Anfeuern“ bezeichnete Behandlung wird der Färbung ein lebhafteres Feuer erteilt.

Andere grüne Farben.

Unter dem Namen Berggrün wurde früher das als Malachit bezeichnete Mineral, welches aus basisch kohlensaurem Kupfer besteht, als Anstrichfarbe verwendet. Die Färbung ist zwar schön blaugrün im Anstrich, aber sehr wenig haltbar gegen atmosphärische Einflüsse. Das Berggrün findet heute keine, oder doch nur vereinzelte Anwendung als Künstlerfarbe. Der sog. grüne Ocker ist ein Kunst-

produkt aus gelbem Ocker, der mit Salzsäure behandelt und sodann mit einer konz. Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammen eingeteigt, dann gewaschen und getrocknet wird. Das Produkt zeigt eine saftgrüne Färbung.

Braune Erdfarben.

a) Umbra, Umbraun, Cyprische, Holländische, Türkische, Sizilianische Umbra, Kastanienbraun, Samtbraun, Kölnische Erde, Kesselbraun, Brauner Carmin.

Unter Umbra verstand man früher braune Ocker; diese Bezeichnung wird aber jetzt auch für eine feinerdige, leicht abfärbende, viel Eisenoxyd führende Braunkohle und für eine aus manganhaltigen Eisenerzen durch Verwitterung hervorgegangene Mulme, die in ihrer Zusammensetzung dem Ocker nahekommt, gebraucht.

Dieses letztere Material ist die eigentliche Umbra, welche wahrscheinlich durch Eindringen von lufthaltigem Wasser in Lager von Brauneisenstein und Spateisenstein neben stark manganhaltigen Eisenerzen durch Verwitterung entstanden ist. Das Mineral wird durch Bergbau als mehr oder minder dichte erdige Masse gefördert und bei genügender Reinheit sofort getrocknet und vermahlen. Wenn erhebliche Verunreinigungen durch Sand, Quarz u. s. w. vorhanden sind, muß ein Zerkleinerungs- und Schlämmpreß vorausgehen.

Die wertvollste und echtste Umbra, die grünliche, welche italienische, richtiger cyprische benannt ist, wird in nur geringen Mengen gefunden. Sie wird durch Vermischen von bräunlichen Ockerarten mit Schwarz nachgemacht.

Cappaghbraun (Euchrome) ist eine etwas rötliche Varietät der Umbra, die in England (Grafschaft Cook) gefunden wird. Ähnlich gefärbt ist das sog. Caledonischbraun. Beide sind Eisenmanganverbindungen und als Ölfarben gut verwendbar. Sie werden beim Brennen fast schwarz, mit bräunlichem Schimmer.

Das Brennen der Umbra ist ein einfacherer Prozeß, als er es bei den übrigen Erdfarben ist; denn infolge des hohen Mangangehalts der Umbra werden die tieferen Nuancen in sehr viel kürzerer Zeit und bei wesentlich niedrigerer Temperatur erreicht. Auch sind die für das Brennen der Umbra verwendeten Öfen von erheblich einfacherer Konstruktion als die sonst gebräuchlichen. Die Nuancen der gebrannten Umbra sind nicht nur von der Höhe der angewendeten Temperatur und der Dauer der Erhitzung, sondern wesentlich von der Art der Aufbereitung abhängig. Insbesondere geben stark manganoxydhaltige Sorten umso lebhaftere und reinere Nuancen, je sorgfältiger das Material geschlämmt und je feiner es gemahlen wird. Die unter den Bezeichnungen Samtbraun, Kastanienbraun, Mangansamtbraun als Pulver oder in Hütchen in den Handel gebrachten Umbrasorten sind derartige vorzügliche Qualitäten.

Die Umbra liefert sehr gut deckende, schnell trocknende und in der freien Luft widerstandsfähige Ölfarbenanstriche; sie wird ferner als Tapetenfarbe und in den graphischen Gewerben für sich allein oder in Mischung mit anderen Farbensorten vielseitig angewendet.

b) Kohlenbraun, Casselerbraun, Kölnische Erde, Bitumen.

Unter diesem Namen ist die erwähnte kohlenartige Erdfarbe zu verstehen, die im wesentlichen aus einer zerfallenen weicherdigen Braunkohle besteht und nur einen verhältnismäßig geringen mineralischen Anteil enthält, der als Aschenrückstand rötlich gefärbt nach dem Glühen zurückbleibt. Man findet dieses Mineral selten in kompakten Stöcken, sondern meist als erdige Masse, so daß die Aufbereitung einfach und leicht ist.

Das *spez. Gew.* und die Deckfähigkeit dieser Erdfarbe sind bedeutend geringer als die der echten Umbra. Als Ölfarbe lasiert das Casselerbraun stark und trocknet langsam und weich; als Leim- und Wasserfarbe ist es dagegen, besonders in der Tapetenfabrikation, gut brauchbar.

In Alkalien ist das Casselerbraun teilweise löslich, und auf diese Eigenschaft gründet sich seine Verwendung zur Herstellung brauner Holzbeizen. Die Nußholzbeize wird durch Behandlung von Casselerbraun mit Sodalösung in einer Mischmaschine erhalten. Der vermahlene Farbbrei wird getrocknet und ergibt dann die kleinen, tiefbraun glänzenden Stücke, als welche die Beize in den Handel kommt.

c) Bister.

Auch unter dieser Bezeichnung wird nicht eine spezielle Farbsorte verstanden, sondern verschiedene, teils Natur-, teils künstliche Produkte führen den Namen Bister. Unter die Erdfarben ist eigentlich nur der Mineralbister oder das Manganbraun zu rechnen, welcher als Manganoxydhydrat in der Natur gefunden wird. Der meiste Bister des Handels ist aber Kunstprodukt. Die anorganische Farbe dieses Namens wird aus der als Rückstand bei der Chlorbereitung gewonnenen Manganchlorürlösung durch Fällung mit Natronlauge gewonnen. Der ausgewaschene Niederschlag wird der Luft so lange ausgesetzt, bis er sich vollständig gebräunt hat. Nach einer andern Methode fällt man mit Chlorkalk und Kalkwasser (auch Eau de Javelle oder Eau de Labarraque), bis keine Änderung der Farbe mehr eintritt. Der Niederschlag wird mit durch Schwefel- oder Salpetersäure angesäuertem, später mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Durch heißes Füllen mit Kaliummonochromat erhält man einen fast schwarzen Niederschlag. Das getrocknete Farbpulver ist außerordentlich fein und zart, von tiefbrauner schöner Farbentönung. Man reibt diesen Bister entweder in Gummilösung in Teigform für Wasserfarbe an oder benutzt ihn seltener als Ölfarbe, als welche er aber sehr schnell trocknet und mehr als Sikkativ Verwendung findet.

Der organische Bister, Rußbraun, Röstbraun, brauner Lack, Chemischbraun, wird aus geglühtem teerigen Buchenholzruß gewonnen, der fein auf der Naßmühle vermahlen und mit heißem Wasser so lange extrahiert wird, als dieses sich noch färbt. Der Rückstand wird mit Gummi- oder Dextrinlösung angerieben und in Stücken getrocknet; als Ölfarbe ist dieses Produkt nicht brauchbar.

Bisterähnliche Farben erzeugt man ferner durch Extrahieren von Teer, Braunkohle, Humus mit Ammoniak und Fällung der Lösung mit Essigsäure. Diese Farben sind zwar von brillanter, transparenter Färbung, aber sehr unbeständig.

d) Vandyckbraun, Rubensbraun, Kölnische Umbra.

Diese Bezeichnung gilt auch wieder nicht einer bestimmten Farbensorte. Ursprünglich verstand man darunter eine Art brauner Erde, welche neben viel, bis zu 70%, organischer Substanz Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat enthält und als Öl- und Wasserfarbe brauchbar ist.

Ferner stellt man Vandyckbraun her durch Calcinieren stark eisenhaltiger Erden und brauner Ocker, auch von Korkabfällen, Rinden, Zweigen, in Muffelöfen ohne Luftzutritt, in welchem letzterem Fall die Farbe mehr rotstichig wird. Oft ist auch das Vandyckbraun des Handels ein Gemisch aus Ruß, Schwärze, Eisenrot, Ocker u. s. w. in wechselnden Verhältnissen und Qualitäten.

Die Verschiedenartigkeit der Herstellung und der Bestandteile bringt es naturgemäß mit sich, daß die verschiedenen Sorten der unter dem Namen Vandyckbraun in den Handel kommenden Farben von ganz verschiedenen, oft widersprechenden Eigenschaften sind.

e) Asphalt, Bitumen, Mineralpech, Antwerpenerbraun.

Asphalt (Bd. I, 623) ist keine Erd-, überhaupt keine Körperfarbe, soll aber der Vollständigkeit halber hier mit angeführt werden. Er wird hauptsächlich am Toten Meer gefunden, aber auch in Peru, Trinidad, Albanien, und besteht aus mehr oder minder festen bis flüssigen, braun bis schwarz gefärbten Kohlenwasserstoffen. Die spröden Sorten eignen sich besonders vorteilhaft für die Ölmalerei, zu welchem Zweck er mit venetianischem Terpentin und Leinöl zusammen verschmolzen wird. Er weist eine braune bis schwärzliche, sehr transparente Farbe auf und findet gegenwärtig nur noch wenig Verwendung als Malerfarbe.

Durch Vermischen der verschiedenen braunen Farben untereinander und mit Zusätzen von Kreide, Zinkweiß, Lithopone, Schwerspat u. s. w. werden die verschiedenartigsten Töne und Nuancierungen erzielt, welche als Rehbraun, Bronzebraun, Olivbraun, Terrakotta u. s. w. in der Tapetenindustrie und als Anstrichfarben vielseitige Verwendung finden.

Graue Erdfarben.

Steingrau, Silbergrau, Mineralgrau.

Das Rohmaterial für diese Farbe gibt ein grauer Tonschiefer ab, der sich in Gängen und Stöcken sehr verbreitet, z. B. in Deutschland am Rhein und in der Eifel, in mächtigen Ablagerungen findet. Das geförderte Material wird zerkleinert, feingemahlen und zuweilen auch geschlämmt. Es bildet dann ein feines, weiches, rötlich oder gelblich gefärbtes, graues Pulver, das zum Maueranstrich und in Mischung mit weißen Farben auch als Ölanstrichfarbe Verwendung findet.

Das natürliche Schiefergrau trocknet mit Ölfirnis sehr hart auf und wird deshalb als Ölkitt verwendet, als Spachtelmasse, mit der man unebene Anstrichflächen ausgleicht; in weiterer Verdünnung ergibt eine solche Mischung eine sehr dauerhafte Grundierfarbe.

Wenn man einzelne Sorten von Schiefertönen, welche gewisse Mengen von Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Schwefel, organischen Substanzen enthalten, glüht, so gewinnen die resultierenden Tonrückstände erheblich an Deckkraft.

Unter der Bezeichnung Schiefergrau werden in Deutschland Gemische aus weißem Ton und Mineralschwarz, Ruß, die mit Ultramarin, roten Erdfarben od. dgl. nuanciert sind, vertrieben, die an Stelle des echten Schiefergraus wohl verwendbar, wenn auch nicht immer von gleicher Haltbarkeit sind.

In England gewinnt man Paraffin aus Tonschiefern, die bis zu 67% Asche hinterlassen. Letztere ist von grauer Farbe und findet Verwendung als Grundier- und Spachtelfarbe.

Schwarze Erdfarben.

a) Mineralschwarz, schwarze Kreide, Ölschwarz.

Mineralschwarz ist Tonschiefer, der mit einem Gehalt an bis 30% Kohlenstoff vorzugsweise in Spanien, aber auch in Thüringen, Bayern, in der Schweiz, Tirol und Italien gefunden und bergmännisch gewonnen wird. Die Farbe ist blauschwarz und bräunlichschwarz. Diese Schiefer werden in nicht sehr reinem Zustand gefördert und müssen einen Zerkleinerungs-, Vermahlungs- und meist auch Schlämmprozeß durchmachen, besitzen dann aber meist eine gute Deckkraft.

Das Mineralschwarz wird als Wasserfarbe für Tapetendruck und in Mischung mit weißen Farben zur Gewinnung von grauen Tönen verwendet. Der mineralische Bestandteil dieser Farbe besteht aus Kieselsäure und Tonerde.

Von irgendwie erheblicher Bedeutung ist dieses schwarze Farbmateriale praktisch nicht.

b) Graphit, Reißblei, Pottlot.

Graphit findet sich im Mineralreich ziemlich verbreitet im Granit, Gneis, Glimmerschiefer und Urkalk; die hauptsächlichsten Fundstätten liegen in England, Schottland, Sibirien, Ceylon, Böhmen, Mähren, Schweden und in Deutschland bei Passau, Marbach, Montabaur. Meistens ist der Graphit, der eine besondere Kohlenstoffmodifikation darstellt, mit eisenhaltigem Sand gemengt und stark verunreinigt. Die reinsten Sorten findet man auf Ceylon mit 1,2–6% Aschengehalt; die wenigsten reinen schwedischen und deutschen Sorten enthalten bis über 60% Asche. Der Graphit wird in Form von unregelmäßigen schwarzgrauen, metallisch aussehenden Massen gewonnen; er ist – wie der Diamant – krystallisierter Kohlenstoff. Die Krystallform ist die von Blättern und Tafeln, welche der hexagonalen (nach anderen der monoklinen) Form angehören. Er ist vollkommen undurchsichtig, fühlt sich fettig an und färbt grau ab. Im Gegensatz zum Diamanten, der die höchste Härtestufe 10 erreicht, ist der Graphit sehr weich und steht zwischen dem ersten und zweiten Härtegrad.

Behufs Reinigung wird der Graphit zerkleinert, gemahlen und geschlämmt. Sein Aschengehalt kann sodann durch Behandlung mit den stärksten chemischen Mitteln (starken Säuren, z. B. Flußsäure, ferner Schmelzen mit chlorsaurem Kalium, Ätznatron u. s. w.) bis auf 1–2% heruntergedrückt werden. Dieses Verfahren ist aber zu kostspielig, insbesondere auch deshalb, weil genügend haltbare Gefäße sich für den Großbetrieb kaum beschaffen lassen.

Die Praxis unterscheidet amorphen und blätterigen Graphit, nur der erste wird für Farbenzwecke verwendet. Der gröbere gemahlene Graphit ist ziemlich rein schwarz, der geschlämmte wird wegen seines silberartigen Metallglanzes, der beim Ausstreichen mit der Spachtel entsteht, auch Silbergraphit genannt. Für Öl- und Wassermalerei findet er in neuerer Zeit weniger Verwendung; in der Hauptsache dient er seiner Feuerbeständigkeit wegen zum Schwärzen von Öfen und in großen Mengen zur Bleistiftfabrikation (Bd. II, 704). Zu diesem Zweck wird er mit Ton angeschlämmt und feinst vermahlen, zu Stäbchen geformt und gegläht. Die Härte der Bleistiftmasse wird durch das Mischungsverhältnis und die Glühtemperatur bedingt.

Weiter wird Graphit verwendet zur Herstellung von Schmelztiegeln, in der Galvanoplastik als guter Elektrizitätsleiter, für Gießerei und hüttenmännische Zwecke, als Schmiermittel u. s. w.

Für die Wertbestimmung des Graphits hat SCHWARZ eine Methode angegeben, welche auf dem Reduktionsvermögen beruht. Man mischt Graphit mit überschüssigem Bleioxyd, erhitzt im Tiegel zum Schmelzen und bestimmt das Gewicht des ausgeschiedenen Bleiregulus. 34,5 T. metallischen Bleies entsprechen 1 T. reinen Graphits

c) Bleiglanz, Bleierz.

Dieses besonders hüttenmännisch für die Bleigewinnung verwendete Mineral besteht aus Bleisulfid PbS , ist von tiefschwarzer Farbe und wurde früher in besonders reinen Funden wohl auch als Farbe gebraucht. Heute kommt es dafür nicht mehr in Betracht.

Literatur: ZERR und RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. II. Aufl., Berlin, Union Deutsche Verlagsgesellschaft. – J. G. GENTEL, Lehrbuch der Farbentabrikation. III. Aufl., bearbeitet von BUNSTROCK, Braun-schweig, Vieweg. – JOSEF BUSCH, Die Fabrikation der Erdfarben. II. Aufl., Wien, Hartleben. – ST. MIERZINSKI, Handbuch der Farbenfabrikation. Wien, Hartleben. Rübencamp.

Erdgas oder Naturgas nennt man die hauptsächlich aus Methan bestehenden Gasansammlungen, die in den Erdölgebieten, aber auch unabhängig von diesen erbohrt worden sind. Außer dem Erdgas, das man als den bei gewöhnlicher Temperatur gas-

förmigen Anteil des Erdöls zu betrachten hat und daher wohl richtiger als Erdölgas bezeichnet, finden sich in der Natur noch Holzgas (Sumpfgas, Steinkohlengas) und Mineralgas (vulkanische Gase), die eigentlich auch unter den Begriff Erdgas fallen. Im nachstehenden ist nur vom Erdölgas die Rede, für das aber, da das Wort Erdölgas doppelsinnig ist, die Bezeichnung Erdgas beibehalten wird.

Zusammensetzung. Bei der Durchmusterung der sich mit der Zusammensetzung des Erdgases beschäftigenden Veröffentlichungen begegnet man zahlreichen Widersprüchen, die vermuten lassen, daß häufig sowohl bei der Probenahme, wie auch bei der Ausführung der Analysen Fehler begangen worden sind; so lauten z. B. die Angaben über die Anwesenheit von Olefinen und von Wasserstoff widersprechend, so wird die von manchen Analytikern behauptete Gegenwart größerer Mengen Kohlenoxyd im Erdgas begründeterweise bestritten, während hingegen ENGLER Spuren Kohlenoxyd in manchen Erdgasproben mit Hilfe der Hämoglobreaktion spektroskopisch nachgewiesen hat. Ob die Anwesenheit des Stickstoffs, den man in fast allen Proben in mehr oder minder großen Mengen gefunden hat, auf Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen oder auf fehlerhafte Probenahme zurückzuführen ist, das läßt sich im Einzelfall nicht immer entscheiden; denn selbst, wenn nur Stickstoff und kein Sauerstoff vorhanden ist, liegt die Möglichkeit vor, daß letzterer vom Erdöl absorbiert worden ist. Etwa vorhandener Sauerstoff kann nur der Luft entstammen.

Als wesentliche Bestandteile des Erdgases sind außer Methan seine nächsten Homologen und Olefine, die aber stets nur in geringer Menge vorhanden sind, anzuführen; auch Kohlensäure ist stets, oft in beträchtlicher Menge anwesend. Bezüglich des Gehalts an Wasserstoff herrscht Meinungsverschiedenheit. UBBELOHDE und WORONIN sind auf Grund ihrer Untersuchungen über Katalyse mittels des Nickel-Ton-Verfahrens zu der Ansicht gelangt, daß die beim katalytischen Abspaltungsprozeß aus Erdölkohlenwasserstoffen entstandenen Produkte, also auch Erdgas, je nach dem zur Wirkung kommenden Druck Wasserstoff enthalten müssen, während ENGLER bzw. HUIHD darauf hinweisen, daß unter Berücksichtigung der bei den Erdölbildungs- und Umbildungsvorgängen als wahrscheinlich anzunehmenden niederen Temperatur und in Anbetracht der Abwesenheit wirksamer Katalysatoren die Abspaltung von Wasserstoff als nahezu ausgeschlossen bezeichnet werden müsse.

Edelgase (Helium, Neon, Argon) haben verschiedene Forscher im Erdgas aufgefunden, gleichwie im Erdöl Radiumemanation, vielleicht die Muttersubstanz jener Gase, nachgewiesen worden ist. CZAKO fand in 4 Erdgassorten einen Gehalt an Helium von 0,0014–0,0135 Vol.-% (*Ch. Ztg. Repert.* 1914, 77).

In den nachstehenden Tabellen sind die Ergebnisse älterer und neuerer Erdgasanalysen zusammengestellt. Wie man sieht, bestehen sämtliche Gasproben vorwiegend aus Methan; im übrigen zeigen sich, wie nicht anders zu erwarten, große Unterschiede in der Zusammensetzung, die allerdings zweifellos zum Teil auf Fehler bei der Probenahme und Analyse zurückzuführen sind. Durch ihren hohen Methangehalt unterscheiden sich die Erdgase scharf von den in den mitteldeutschen Kalisalzlagern vorhandenen Gasen, deren Methangehalt innerhalb der Grenzen 2 und 41 Vol.-% schwankt, während der Wasserstoffgehalt gar innerhalb der Grenzen 0,3 und 83,6 Vol.-% liegt, meistens allerdings unter 20 Vol.-% beträgt. Auffallend hoch ist bei diesen Kalisalzgasen der Stickstoffgehalt, der selten unter 50 Vol.-% sinkt und bis 99,7 Vol.-% ansteigt.

Jedenfalls ist es geboten, die Daten der Erdgasanalysen kritisch aufzunehmen, da in vielen Fällen eine einwandfreie Probenahme kaum zu ermöglichen ist.

I. Nordamerikanische Gebiete.

Gehalt in Vol.-% an	Die Proben entstammen den in folgenden Staaten gelegenen Erdgasgebieten								
	Pennsylvanien und Westvirginien	Ohio und Indiana	Kansas	Louisiana	Canada	Oregon	Missouri	Oklahoma	Dakota
	Durchschnitt								
Methan	80,85	93,60	93,25	95,00	95,12	88,10	92,90	83,40	73,20
anderen Kohlenwasserstoffen	14,00	0,30	0,25	—	—	—	0,50	10,91	0,28
Kohlenoxyd	0,40	0,50	1,00	—	0,17	—	0,10	—	—
Kohlensäure	0,50	0,20	0,30	2,34	0,14	2,40	0,83	—	1,14
Sauerstoff	Spur	0,15	—	—	0,11	—	0,20	—	3,19
Stickstoff	4,60	3,60	4,80	2,56	4,15	9,50	5,43	5,19	21,70
Wasserstoff	0,10	1,50	—	—	—	—	—	0,33	—
Schwefelwasserstoff	—	0,15	—	0,01	0,31	—	{ 0,04 Helium }	{ 0,16 Helium }	—

II. Russische Gebiete.

Gehalt in Vol.-% an	Die Proben entstammen folgenden Gebieten:								
	Saurachany (Feuertempel)	Amiradschan	Balachany	Romany	Binagady	Bibi-Eibat	Berekei	Grosny	Taman
Methan	87,21	92,43	61,40	76,37	59,10	80,23	85,50	62,00	92,24
anderen Kohlenwasserstoffen	2,05	1,63	1,40	—	0,40	2,00	—	4,80	4,26
Kohlenoxyd	1,59	—	—	—	—	—	—	2,20	—
Kohlensäure	3,86	5,23	28,20	7,00	33,80	13,20	13,60	18,00	3,50
Sauerstoff	—	0,44	1,80	3,13	1,40	0,96	—	1,40	—
Stickstoff	5,29	0,27	7,20	13,50	5,30	3,61	0,90	{ 7,00 (4,00 Wasserstoff) }	—

III. Österreichisch-ungarische und rumänische Gebiete.

Gehalt in Vol.-% an	Die Proben entstammen folgenden Gebieten:								
	Galizien (Potok)	Galizien (Tustanowice)	Siebenbürgen (Bazna)	Ungarische Tiefebene (Mezőhegyes)	Oberösterreich (Wels)	Oberösterreich (Wels)	Oberösterreich (Wels)	Rumänien Vitea (Ocnele-Mari)	Rumänien Buzau (Lunei)
Methan	82,20	86,50	83,60	92,05	79,70	95,55	87,60	96,93	77,75
anderen Kohlenwasserstoffen	—	8,70	0,30	—	—	0,70	3,60	0,22	15,55
Kohlenoxyd	—	—	—	—	0,70	—	4,80	—	—
Kohlensäure	0,70	—	1,70	0,65	0,20	0,17	0,70	0,07	5,82
Sauerstoff	{ 12,0 (Luft) }	1,00	{ 10,50 (Luft) }	—	1,00	0,62	1,05	1,39	—
Stickstoff	5,10	3,80	3,90	7,30	16,50	2,96	2,25	1,38	0,87

IV. Deutsche, italienische, französische und englische Gebiete.

Gehalt in Vol.-% an	Die Proben entstammen folgenden Gebieten:								
	Deutschland Schleswig-Holstein (Apenrade)	Deutschland Hamburg (Neuenhagen)	Deutschland Elsaß (Pechelbrunn)	Deutschland Pfalz (Bienenwald)	Italien (Sasseno)	Italien (Salomaggiore)	Italien (Pisa)	Frankreich (Trenoble)	England (Heathfield)
Methan	92,38	91,50	73,90	79,60	80,60	90,78	80,70	98,81	93,16
anderen Kohlenwasserstoffen	—	2,10	4,00	3,17	17,87	0,44	6,90	—	2,94
Kohlenoxyd	—	—	3,00	—	—	0,12	0,50	—	1,00
Kohlensäure	3,00	0,30	2,20	—	1,14	2,95	3,80	0,58	—
Sauerstoff	—	1,50	—	2,30	—	0,79	1,30	0,10	—
Stickstoff	4,62	4,90	16,90	14,40	0,39	4,90	6,70	0,48	2,90

Geschichtliche und geographische Angaben. In Nordamerika ist über brennende Gasquellen schon im 18. Jahrhundert berichtet worden; aber erst im Jahre 1821 ist man auf den Gedanken gekommen, das Erdgas Beleuchtungszwecken dienstbar zu machen, u. zw. geschah dies in Fredonia (Kansas). Zu Beginn der Siebzigerjahre wurde Erdgas schon durch eine längere Rohrleitung der Stadt Titusville zugeführt und zur Beleuchtung und Heizung benutzt; 1884 entdeckte man die reichen Pittsburger Gasquellen, im Jahre 1890 ersparte man durch die Verwertung des Erdgases bereits 10 *Million. t* Kohlen; im Jahre 1908 betrug die Gesamtlänge der Erdgasleitungen 35 000 Meilen, und sie verbanden etwa 20 000 Quellen mit den Verbrauchsstellen; das investierte Kapital belief sich auf rund 1 Milliarde Dollar.

95% des in den nordamerikanischen Vereinigten Staaten gewonnenen Erdgases entstammen zweien, zusammen etwa 10000 englische Quadratmeilen einnehmenden Erdgasgebieten, deren eines sich längs der Westabhänge des Appalachischen Gebirges, in Westvirginien einige Meilen nordwärts von Parkersburg beginnend, in fast ununterbrochen nordwestlicher Richtung bis in den westlichen Teil des Staates New York hineinzieht, deren anderes zum großen Cincinnati Becken gehört und in bogenförmiger Richtung Teile von Tennessee, Kentucky, Ohio, Indiana durchsetzt. Nach R. ARNOLD hat man 7 Erdgasgebiete zu unterscheiden: 1. das Appalachische Gebiet, das die Felder von New York, Pennsylvanien, dem südöstlichen Ohio, Westvirginia, Kentucky und Alabama einschließt, 2. den Trentonfels (Ohio-Indiana), 3. den Clintonsand (Zentralohio), 4. das Midcontinentfeld (Kansas-Oklahomafeld), 5. das Caddofeld (nordwestliches Louisiana), 6. die Texasfelder, 7. die Californiafelder. Aus den Ergebnissen ihrer Analysen von Erdgasproben, die zahlreichen, abgeschlossenen voneinander liegenden Quellengebieten im Staate Kansas entstammen, folgern CADY und MAC FARLAND, daß Beziehungen bestehen zwischen dem Schichtenbau der Formationen und dem Gehalt der Erdgasproben an Helium einerseits, an aliphatischen Grenzkohlenwasserstoffen andererseits.

Gasführende Schichten finden sich in Rußland hauptsächlich in der Tertiärformation. Das Gas entweicht aus Spalten und Klüften, treibt gewaltige Sandfontänen empor und bewirkt in plastischem, lockerem Erdreich die Bildung vulkanähnlicher Hügel, der sog. Schlammvulkane. Bei Baku treten die Gase aus miocänen Tonen, Sandsteinen, Mergelschichten zutage und sind meistens von Erdöl und Salzwasser begleitet. Die berühmten „heiligen Feuer“ in Ssurachany bei Baku sind erloschen, man beleuchtet die Ruinen der Tempel, zu denen noch immer die feueranbetenden Parsen pilgern, künstlich. Die ältesten genaueren Nachrichten über brennende Gasquellen stammen aus dem Jahre 967. Im Ssurachanygebiet gewinnt man aus 60–70 Bohrlöchern Gas, das zur Beleuchtung und Krafterzeugung benutzt wird. Im ganzen Bakudistrikt gewinnt man in 10 Anlagen täglich 1 200 000 Kubikfuß Erdgas. Von anderen Fundstätten sind zu nennen die Gebiete Terek und Dagestan (Derbent-Berekei-Grosny), die Halbinsel Krim, das Kubangebiet (Kertsch, Taman) und die Gouvernements Stawropol und Ssamara.

Auch Österreich-Ungarn ist ziemlich reich an Erdgasgebieten. Längs dem nördlichen Karpathenabhang erstreckt sich in Galizien von Klenczany bis zur Bukowina in südwestlicher Richtung ein an Erdgasquellen reiches Erdölgebiet. Am bekanntesten sind die vielbesungenen „ewigen Feuer“ des Gasbrunnens Belkotká bei Iwonicz im Kreis Krosno. Größere wirtschaftliche Bedeutung besitzen die bereits industrielle Verwertung findenden Gasquellen im Boryslawer Erdwachsgebiet und im Stanislauer Sprengel. In Ungarn trifft man an der nordöstlichen galizischen Grenze, in der ungarischen Tiefebene und in Siebenbürgen zahlreiche Gasquellen, auch hier gibt es „ewige Feuer“. Bei Sármas in Siebenbürgen hat man eine Erdgasquelle erbohrt, die mindestens 800 000 *cbm* täglich zu liefern vermag. Die tektonische Beschaffenheit Siebenbürgens läßt vermuten, daß dort große Erdgaschätze der Erschließung harren. In Oberösterreich wurde im Gebiet von Wels bei Linz eine reiche Erdgaslagerstätte erschlossen. Das bis zu einer Tiefe von 130 *m* geführte Wolfsegger Bohrloch lieferte täglich 57 000 *cbm* Gas; verwertet hat man es bis jetzt nur in ganz geringem Maße.

Wie in Galizien und Siebenbürgen kennt man auch in Rumänien „ewige“, hier als „ungelöschte Feuer“ bezeichnete brennende Gasquellen. Ein bei Dragancasa niedergebrachtes Bohrloch lieferte anfangs täglich 11 000 *cbm* Gas.

Von den in Deutschland erschlossenen Erdgasquellen, denen im allgemeinen geringere Bedeutung zukommt, ist in erster Linie die von Neuengamme bei Hamburg zu nennen, die in 247 *m* Tiefe angefahren wurde; ihre Ergiebigkeit spricht für das Vorhandensein offener, mit Gas und Wasser erfüllter Klüfte im tertiären Tongebirge. Als Fundstätten seien ferner genannt Apenrade (Schleswig-Holstein), Benediktbeuern (Bayern), Pechelbronn (Elsaß), Ölheim (Hannover), Staßfurt (Provinz Sachsen), Butjadingen (Oldenburg). Manche dieser Gasquellen, z. B. die von Neuengamme, die in Butjadingen und die in Holland, deren Verwertung zu Beleuchtungs- und Heizungszwecken sich die Landbevölkerung schon seit Jahren angelegen sein läßt, verdanken anscheinend der Zersetzung von Pflanzenteilen ihre Entstehung, wenigstens haben sich Beziehungen zu Erdöllagerstätten bei ihnen nicht nachweisen lassen.

Von anderen, hier noch nicht genannten Ländern, in denen Erdgasfunde gemacht sind, verdienen Erwähnung Italien (vor allem die sich an dem Südrand der Apenninen in der Richtung Piacenza, Parma, Modena, Bologna hinziehende Emiliazone), England und Irland, Frankreich, Spanien, die Schweiz, ferner China, Hinterindien (hier brennt bei Chittagong eine Erdgasquelle schon seit Jahrhunderten), Australien, Neuseeland u. s. w.

Verwendung. Von der Verwertung des Erdgases als Leucht- und Heizmaterial, die sich aus bescheidenen Anfängen zu großer Bedeutung entwickelt hat, ist bereits die Rede gewesen; auch zur Ruß- (Kohlenschwarz-) Erzeugung wird das Gas benutzt. Neuerdings macht aber eine andere Verwendungsweise viel von sich reden, nämlich die Gewinnung des im Erdgas enthaltenen Anteils an solchen Kohlenwasserstoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, und die Verdichtung des gasförmigen Anteils durch Druck. Diese Verwertungsart wird umso aussichtsvoller, je höher der Preis des aus dem Erdöl gewonnenen Benzins infolge des riesenhaften Verbrauchs steigt.

Der Gedanke, aus Erdgas Gasolin, d. h. sehr niedrig siedenden Petroläther zu gewinnen, liegt sehr nahe und ist auch schon ziemlich alt; als Pionier wird A. FASENMEYER genannt, der anfänglich das sich bei strenger Winterkälte in den Leitungsröhren kondensierende Gas sammelte und dann eine sehr einfache, noch heute existierende Kondensationsanlage errichtete. Die Verflüssigung der Gase kann erfolgen durch Kompression bei gewöhnlicher oder bei stark erniedrigter Temperatur, durch Kühlung unter gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck, durch Absorption (Lösung) in geeigneten Lösungsmitteln. Die Kompression bei erniedrigter Temperatur ist natürlich das wirksamste Verfahren, und fast alle Anlagen in den Vereinigten Staaten sind von der BESSEMER GAS ENGINE CO. unter Zugrundelegung dieses Prinzips gebaut.

Die Kompressionsanlage besteht aus 2 gesondert angetriebenen, Hand in Hand arbeitenden Kompressoren, deren einer das Gas unter dem Druck empfängt, aus dem es dem Bohrloch entströmt, und es unter einem Druck von 3–4 *Atm.* an den zweiten Kompressor abgibt. In diesem wird das Gas einem Druck von 24 *Atm.* ausgesetzt. Zwischen dem ersten und zweiten Kompressor befindet sich ein System von Kühlschlangen, in denen sich aus dem Gas bereits ein beträchtlicher Teil der leichter kondensierbaren Kohlenwasserstoffe abscheidet. Um auch die Temperaturerniedrigung den Kondensationszwecken dienstbar zu machen, bringt man einen Teil des unter einem Druck von 24 *Atm.* stehenden Gases plötzlich auf Atmosphärendruck und gestaltet die Apparatur derart, daß die dazu erforderliche Wärmemenge dem unter Druck stehenden Gas entzogen wird.

Man unterscheidet „trockene“ Gase, die an Kohlenwasserstoffen nur Methan (83–99 %) und kleine Mengen Äthan enthalten und ein spez. Gew. von 0,60–0,65

(Luft von 0° und 760 mm Druck = 1) besitzen, und „feuchte“ Gase, die Propan, Butan und andere, schon unter einem Druck von 42 kg/qcm sich verflüssigende Kohlenwasserstoffe enthalten und deren spez. Gew. 0,8–0,9 beträgt. Diese „feuchten“ Gase bilden das Rohmaterial der Erdgaskompressionsindustrie. Methan selbst wird unter einem Druck von 50 Atm. erst bei –94° flüssig. In den letzten Jahren hat W. O. SNELLING auch ein als Gasol bezeichnetes Produkt auf die Weise aus Erdgas gewonnen, daß er nach Abtrennung des sich zuerst kondensierenden Anteils (Gasolin) das Gas unter einem Druck von 70 kg/qcm komprimiert und durch Wärmezufuhr mittels Heizschlangen die Gasfraktionen abtreibt, deren kritische Temperatur überschritten ist. Gasol ist eine farblose Flüssigkeit, die sich in Stahlflaschen transportieren läßt; unter einem Druck von mehr als 28 kg/qcm bleibt sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei geringerem Druck vergast sie; ihr Heizwert beträgt etwa 13 300 Cal.

Ein ausschließlich auf Abkühlung beruhendes Kondensationsverfahren haben R. O. WRANA und A. F. STUMPF in Vorschlag gebracht und in Olinda (Californien) bereits in den Großbetrieb eingeführt; es handelt sich um sukzessive, gleichsam fraktionierende Abkühlung. A. v. GRÖLING hat sich ein Verfahren der Verflüssigung durch Absorption patentieren lassen (D. R. P. 246935); das komprimierte und gekühlte Erdgas wird mit Benzin gewaschen.

Neuerdings sucht man dem in den Vereinigten Staaten noch immer bestehenden Mißstand der Erdgasverschwendung mit größerer Energie entgegenzutreten; in der ersten Zeit hat man das Erdgas, weil seine Gewinnung höchst einfach war, so wenig geschätzt, daß man sich verwundert fragen muß, wie die Nichtachtung eines so wertvollen Produkts überhaupt möglich ist. Nach R. ARNOLDS und F. G. CLAPPS Mitteilung beträgt noch in jüngster Zeit die im Staate Louisiana täglich nutzlos verlorengehende Erdgasmenge mindestens 75 Millionen Kubikfuß im Werte von 15 000 Dollar, also im Jahre 5½ Millionen Dollar. Auf dem dortigen Caddofelde befinden sich 3 Gasquellen, von denen 2 unter Verschluß gebracht sind; aus der dritten Quelle strömt das Gas jetzt bereits 3 Jahre hindurch nutzlos aus. In Oklahoma ist der tägliche Verlust an Erdgas einem Quantum von 10 000 t Kohlen gleichzusetzen, und man kann annehmen, daß 80% dieses Verlustes vermeidbar sind. In Westvirginia gingen vor 8 Jahren noch 500 Millionen Kubikfuß Erdgas täglich in die Luft, und man ließ aus manchen Sonden 12–15 Millionen Kubikfuß Erdgas täglich entweichen, um 5–10 Barrel Erdöl zu gewinnen. Der Wert des jährlich in Californien verlorengehenden Erdgases kann auf 8 Millionen Dollar geschätzt werden.

Diese riesenhaften Verluste ließen sich zum großen Teil durch entsprechende Maßnahmen vermeiden; sie sind zurückzuführen auf Fehler, die beim Erbohren der Quellen und beim Verrohren der Bohrlöcher gemacht werden, auf die Schwierigkeit, das unter hohem Druck ausströmende Erdgas abzufangen, auf die Unachtsamkeit bei der Erdölförderung, auf Mangel an Sorgfalt bei der Ausbeutung der Erdgasquellen, auf ungenügenden Abschluß der nicht ausgenutzten Quellen, auf Nachlässigkeit beim Transport und bei der Verwendung des Erdgases. Es werden nun von den genannten Forschern Vorschläge zur Ausschaltung aller dieser Ursachen der Gasverschwendung gemacht, insbesondere wird auch die Gesetzgebung zur Hilfe gerufen, der Gebrauch von Gasmessern empfohlen u. a. m.

Die Lagerungsfrage bietet bei der enormen Verdunstungsfähigkeit der verflüssigten Anteile des Erdgases, namentlich des Gasols, besondere Schwierigkeiten; man muß ganz eigenartige Auffange-, Transport- und Aufbewahrungseinrichtungen schaffen, sehr dichte und starke Kuppelungsarmaturen beim Umfüllen anwenden.

Die Behälter werden natürlich sämtlich mit Sicherheitsventilen ausgerüstet. Die Nachfrage nach Gasol und ähnlichen Fabrikaten scheint noch nicht dem Angebot zu entsprechen; dagegen findet kondensiertes Gasolin bereits ausgedehnte Verwendung für die nämlichen Zwecke, für die man Petroläther und Leichtbenzin benutzt.

Untersuchung. Das in den Vereinigten Staaten vom Bureau of Mines vorgeschriebene oder empfohlene Verfahren zur Entnahme von Erdgasproben aus einem Öl- und Gasbrunnen ist zwar sehr primitiv, scheint aber den Ansprüchen der Interessenten zu genügen (vgl. *Petr.* 7, 153 [1911]). Die Analyse des Erdgases erfolgt nach den bekannten gasanalytischen Methoden.

Menge und Wert des in den Vereinigten Staaten im Jahre 1909 gewonnenen und verbrauchten Erdgases sind aus nachstehender Tabelle zu ersehen.

Namen der Staaten	Gewonnen			Verbraucht		
	Mengen in 1000 Kubikfuß (1 cbm = rund 36 Kubikfuß)	Wert in Cent pro Kubikfuß	Wert in 1000 Dollar	Mengen in 1000 Kubikfuß	Wert in Cent pro Kubikfuß	Wert in 1000 Dollar
Pennsylvanien	127 697	16,03	20 475	163 656	13,22	21 639
Westvirginien	166 435	10,54	17 539	75 225	6,89	5 183
Ohio	53 223	18,73	9 967	97 867	19,30	18 884
Kansas	75 074	11,05	8 204	77 887	10,73	8 356
Oklahoma	28 037	6,44	1 806	25 224	6,91	1 744
Indiana	6 159	26,25	1 617	6 159	26,25	1 617
New York	4 696	26,04	1 223	13 205	24,89	3 287
Illinois	8 473	7,61	644	8 473	7,61	644
Kentucky	2 098	23,13	485	4 195	16,58	696
Louisiana, Texas, Alabama	4 365	10,38	453	4 365	10,38	453
California	2 324	19,23	447	2 324	19,23	447
Arkansas, Colorado, Wyoming	2 042	11,11	227	2 042	11,11	227

Erheblicher statistischer Wert wohnt diesen approximativen Zahlen wohl nicht inne, sie lassen aber die Bedeutung der Erdgasproduktion und den außerordentlich ungleichen Wert der verschiedenen Erdgassorten ohne weiteres erkennen.

Literatur: F. P. PETERSON, Die Erzeugung von Gasolin aus Naturgas (*Petr.* 6, 2179 [1911]). — E. D. LALAND, Die Kompression von Naturgas (Eng. and Min. Journal 94, 991 [1912]). — G. A. BURRELL, Naturgasuntersuchungen durch das Bureau of Mines (Min. and Eng. Journal vom 21. September 1912). — J. HERBING, Über die wirtschaftliche Bedeutung der Erdgasfunde für Ungarn (*Z. angew. Ch.* 1913, Aufsatzteil, 172). — R. ARNOLD und F. G. CLAPP, Verschwendung bei der Produktion und Verwendung von Naturgas und Vorschläge zu ihrer Verhütung (Bureau of Mines, Petroleum Technology 6, Technical Paper 38). — R. ARNOLD und V. R. GARFAS, Die Verhütung der Verschwendung von Öl und Gas bei den fließenden Quellen in Californien (a. a. O. Petroleum Technology 8, Technical Paper 42). — A. D. STOPNEWITZ, Naturgas und Naphtha (Stawropol 1912). — L. SINGER, Die Fabrikation der Naturgaskondensate (*Petr.* 9, 453 [1914]). *Kissling.*

Erdnußöl s. Fette und Öle.

Erdöl (Rohpetroleum, Rohöl, Crude oil (amerikanisch), Naphtha (russisch), Ropa, Ropianka (galizisch), Pâcurâ, Pacureti (rumänisch), huile de nafta, Kúda (tscherkessisch), Kusôdzu (japanisch) ist — ganz allgemein gesprochen — ein Gemenge von zahllosen Kohlenwasserstoffen, zu denen sich, in meistens sehr zurücktretender Menge, mannigfaltige Kohlenwasserstoffverbindungen gesellen, u. zw. spielen in diesen die Elemente Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff die Hauptrolle. Man hat auch eine große Anzahl anderer Elemente im Erdöl nachgewiesen; doch handelt es sich immer nur um spurenweises Vorkommen, und zudem ist häufig nicht leicht zu entscheiden, ob man es im gegebenen Fall mit einem von Fremdstoffen völlig befreiten Erdöl zu tun hat.

I. Geschichtliche und geographisch-geologische Angaben.

Die älteste sichere Nachricht über Vorkommen und Benutzung des Erdöls hat uns HERODOT übermittelt. Ferner haben andere griechische Schriftsteller und eingehender PLINIUS diesem seltsamen Naturprodukt ihre Aufmerksamkeit zugewendet;

auch in der Bibel spielt das Erdöl in seiner Eigenschaft als leicht entflammbarer Brennstoff eine bedeutsame Rolle (Feuerwunder).

Über die Entwicklung der heute im Vordergrund des Interesses stehenden Erdölgebiete sei kurz folgendes mitgeteilt: In Nordamerika hat man jedenfalls schon seit Jahrhunderten Erdöl im Schachtbetrieb gewonnen; die erste sichere Nachricht von Erdölfunden stammt aus dem Jahre 1629. In den Fünfzigerjahren des vorigen Jahrhunderts begann man, Destillations- und Reinigungsversuche anzustellen. Im Jahre 1857 wurden die ersten 5 Gallonen Leuchtöl auf den Markt gebracht und dann ihres durchdringenden Geruchs und ihrer Feuergefährlichkeit wegen fortgeschüttet; 1859 baute man die erste fabrikartig eingerichtete Raffinerie; mit der im gleichen Jahre erfolgten Erbohrung des Drakebrunnens bei Titusville (Pennsylvanien) setzte das Ölfieber ein, und nun reihte sich Erfolg an Erfolg, anfangs fast nur im östlichen, dann auch im westlichen Nordamerika. Während noch um die Mitte der Neunzigerjahre nur 2,5% der gesamten Erdölproduktion der Vereinigten Staaten auf die westlich vom Mississippi gelegenen Landesteile kamen, hat sich dieses Verhältnis im Beginn des 20. Jahrhunderts völlig verschoben; im Jahre 1905 wurden von den westlich des genannten Flusses gelegenen Staaten 52% der Gesamtproduktion – der Menge nach – geliefert, dem Wert nach allerdings nur 23%, weil das in den Nord- und Oststaaten erbohrte Öl in seiner Hauptmasse viel wertvoller ist als das der West- und Südstaaten.

Als wichtigstes Ölgebiet nach dem amerikanischen gilt das russische bzw. kaukasische, also der Bakudistrikt. Die Entdeckung der „heiligen Feuer“ von Ssurachany, einem 10 Meilen von Baku gelegenen Dorf, liegt in grauer Vorzeit; schon im 6. Jahrhundert v. Chr. soll die Feueranbetung Tausende von Pilgern nach den Tempeln der Halbinsel Apscheron gezogen haben. In der Folgezeit wurde das Weltwunder der heiligen Feuer zwar häufig von Forschungsreisenden angestaunt und in Reiseberichten geschildert; aber erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entsagte man der primitiven Gewinnungs- und Transportweise, dem Schöpfen aus den selbsttätigen Ölbrunnen und dem Transportieren in großen Ledersäcken. Die Schaffung einer Erdölindustrie, einer Erdölraffination im heutigen Sinne, wurde im Beginn der Sechzigerjahre unter den Auspizien JUSTUS LIEBIGS begonnen. Dem anfänglichen zagen Tasten folgte zielbewußtes Handeln, als es dem Moskauer Chemiker EICHLER gelang, durch Einführung der Schwefelsäure als Raffinationsreagens das erste marktfähige Leuchtöl aus dem russischen Erdöl herzustellen, besonders aber, als man lernte, ausgezeichnete Lagerschmieröle zu fabrizieren, die bis vor kurzem eine monopolartige Stellung auf dem Schmierölmarkte einnahmen. Der rapide Aufschwung der russischen Erdölindustrie ist hauptsächlich dem tatkräftigen Vorgehen der GEBR. NOBEL zu verdanken, die auch in jüngster Zeit dem immer fühlbarer werdenden, schon zu einer Kalamität gediehenen Mangel an Erdöl durch Aufsuchen neuer Fundorte abzuhelpen suchen, bis jetzt allerdings ohne durchschlagenden Erfolg.

Auch von den Erdölquellen in Niederländisch- und Britisch-Ostindien hat man seit langer Zeit Kunde; aber ihre Ausbeutung im größeren Maßstabe und die Anlage leistungsfähiger Raffinerien gehört erst den beiden letzten Jahrzehnten an. Während man früher hauptsächlich Halbfabrikate, nämlich Rohbenzin und Heizöl exportierte, ist man neuerdings auch zur Fabrikation von Leuchtöl, Schmieröl und Paraffin geschritten.

Die galizischen Erdölquellen sind schon zur Zeit der Einwanderung der Ruthenen bekannt gewesen, und es liegen auch wissenschaftliche Berichte darüber aus dem 17. und 18. Jahrhundert vor. Beleuchtungsversuche mit Boryslawer Erdöl

sind schon in den Zwanzigerjahren des vorigen Jahrhunderts ausgeführt. Im Jahre 1628 entdeckte man in Boryslaw die berühmten paraffinreichen Erdöle und Ozokeritablagerungen und legte dadurch den Grund zu der Jahrzehnte hindurch reiche Erträge abwerfenden Ceresinindustrie. An die Erschließung anderer reicher Erdölfunde gemahnen die Ortsnamen Krośno, Jasło und Kleczany im mittelpolnischen Gebiet (Westgalizien), Sloboda Rungurska in Ostgalizien, Schodnika und Tustanowice in Mittelgalizien. Leider hat die Entwicklung der galizischen Erdölindustrie gleich der russischen im letzten Jahrzehnt eine wenig befriedigende Wendung genommen. Auch hier ist ein bedenklicher Rückgang in der Produktion eingetreten — man hat im letzten Jahre nur halb soviel Erdöl gefördert wie im Jahre 1909, das die höchste Produktionsziffer aufzuweisen hat — und auch in anderer Hinsicht haben sich die Verhältnisse der Erdölindustrie recht ungünstig gestaltet.

Natürlich ist auch in Rumänien das Vorkommen von Erdöl seit langer Zeit bekannt gewesen; aber eine Erdölindustrie im heutigen Sinne hat sich dort erst verhältnismäßig spät etabliert. Sie hat sich aber dank der weitschauenden Fürsorge, die den Erdölinteressen seitens der Regierung gewidmet wird, und dank den günstigen Transportverhältnissen überraschend günstig entwickeln können, da ausländisches Kapital in reichem Maße zur Verfügung gestellt worden ist.

In Deutschland haben, wie in vielen anderen Ländern, die Bauern seit Jahrhunderten an zahlreichen Punkten der Lüneburger Heide, des Elsaß, am Ufer des Tegernsees Erdöl vom Wasser der „Teerkuhlen“ abgeschöpft oder erdöhlhaltigen Sand gewaschen und das gewonnene Produkt als Schmier- oder Heilmittel verwendet. Am Westufer des Tegernsees hat man sich schon im 15. Jahrhundert mit der Erdölgewinnung beschäftigt. Bei Pechelbronn im Elsaß wurde 1735 der erste Tiefbauschacht angelegt, und von der primitiven Ölförderung in der Lüneburger Heide, bei Wietze und Hänigsen gibt ein Bericht aus dem Jahre 1769 Kunde. Gegen Ende der Fünfziger- oder im Beginn der Sechzigerjahre ging man zum Bohrbetrieb über und erzielte im Elsaß wie in der Lüneburger Heide nach und nach ziemlich befriedigende Erfolge, wenn auch die Hoffnungen, mit denen man die bei Peine, Wietze und Hänigsen gemachten Erdölfunde begrüßte, sich nur in geringem Maße erfüllt haben. In letzter Zeit ist die jährlich geförderte Erdölmenge nach langjährigem Anstieg leider wieder geringer geworden; doch hat man wenigstens gelernt, aus dem Naturprodukt viel wertvollere Fabrikate zu gewinnen, als dies in früheren Jahren der Fall war.

In geographisch-geologischer Hinsicht müssen wenige Angaben genügen. Die besonders von HÖFER eingehend begründete Antiklinaltheorie ist in vielen Ölgebieten der rationelle Führer. Sie geht von der häufig vorkommenden Faltung ölführender Schichtgesteine aus; das Erdöl sammle sich in den Sätteln (Antiklinalen) der Faltungen, während die Mulden (Synklinalen) wasserführend seien, wie es ja die Theorie kommunizierender Röhren verlangt; doch darf man nicht jeder kleinen, meistens in geringer Tiefe verschwindenden Falte die Bedeutung einer Olantiklinalen beimessen.

Durchwandert man auf der Landkarte die wichtigeren Ölgebiete, so bemerkt man, daß sie in den Karpathen die nördliche Abdachung bis in das Vorland hinein einnehmen, und das gleiche gilt mutatis mutandis von Rumänien; hier wie dort ist ein Parallelismus zwischen Gebirgsrücken und den Öllinien nicht zu verkennen, ebenso wie in der Emilia gegenüber dem Apennin Oberitaliens. Im Kaukasus fehlt das Erdöl, es findet sich in den ihm parallelen Vorlagerungen

und in seinen verflachten Ausläufern im Osten und im Westen, am Kaspischen und am Schwarzen Meer. In Mesopotamien, Persien, Assam, Sumatra, Java, Borneo und Japan sind es ebenfalls niedrigere, parallel dominierenden verlaufende Gebirgszüge, die sich als ölführend erwiesen haben. Im Osten Nordamerikas liegen die reichen Ölfelder jenseits der Alleghanies, und mit ihnen übereinstimmend oder ähnlich liegen die Verhältnisse in Californien, Mexiko, Argentinien. Die vielen Beispiele der parallel zu den Gebirgszügen verlaufenden Ölzonen, die schon lange die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt und verschiedene Deutung erfahren haben, finden ihre naturgemäße Erklärung in der Antiklinaltheorie; die ölführenden Falten und die Gebirgsfalten sind nämlich durch die gleiche katastrophale Wirkung entstanden; während jene aber flacher gestaltet und wenig geöffnet sind, waren im hohen Gebirge die Störungen so intensiv, daß sich zahlreiche Spalten bildeten und infolgedessen das Öl ausfloß. Die Falten im Vorlande konnten ihr Öl bewahren, weil die weniger tief greifenden Spalten von jüngeren Schichten überdeckt wurden. Hat die Bildung des Faltengebirges schon vor der Ablagerung der Ölschichten begonnen und nach dieser sich fortgesetzt, so ist der parallele Verlauf beider eine notwendige Folge der Faltung. Manchmal sind ölreiche Seitenantiklinale vorhanden, die sich von dem Hauptsattel abzweigen, wie die Rippen von der Wirbelsäule, allerdings ein nicht gerade häufiger Schichtenbau. Wenn bei der Faltenbildung die Elastizitätsgrenze der Gesteine überschritten wird, so entstehen besonders an den Wendepunkten der Falten, also in den Anti- und Synklinalen Spalten, die deren Streichung parallel verlaufen. Die von Südost nach Nordwest verlaufende „Allerlinie“, der die Ölgebiete von Ölheim, Hänigsen und Wietze in der Lüneburger Heide angehören, scheint ein solches Spaltensystem, eine aufgebrochene und wiederholt gestörte Antiklinale zu sein.

Die Ergiebigkeit der Erdölquellen ist außerordentlich verschieden. Bei geneigter Lagerstätte wird dem Bohrloch, das sie am tiefsten anfährt, die größte Ölmenge zufließen, so daß Bohrlöcher mit höher gelegener Anfahrtstelle vorzeitig trocken gelegt werden. Springer, d. h. unter Gasdruck stehende Ölquellen verschwinden nicht selten, wenn in der Nachbarschaft Öl erbohrt wird. Unter geregelten Gewinnungsverhältnissen wird im Verordnungswege die zulässige Entfernung der Bohrlöcher voneinander festgesetzt, damit die im Wettbewerb befindlichen Bohrbetriebe einander hinsichtlich der Ölförderung nicht ins Gehege kommen, was allerdings trotzdem häufig genug der Fall sein soll.

II. Entstehung des Erdöls.

Im Erdöl hat man eine Dauerform, das Endglied verschiedenartig verlaufender Zersetzungsketten, die dem organischen Stoffgebiete angehören, zu erblicken. Ob sich auch auf anorganischem Wege Erdöl gebildet hat, darüber herrscht noch immer Meinungsstreit; jedenfalls hat man das Bestehen verschiedener Möglichkeiten der Erdölbildung anzuerkennen.

Der v. HÖFERSchen Einteilung der zahlreichen Hypothesen folgend, sei zunächst zwischen der kosmischen und der terrestrischen Ursprung annehmenden unterschieden. Die kosmische Hypothese ist längst verlassen; bei der terrestrischen hat man wieder zwischen profunder und vadoser Bildung zu unterscheiden.

Man hat früher meistens profunde Bildung angenommen und das Erdöl als Produkt direkter Emanation, u. zw. vorwiegend vulkanischer Tätigkeit angesehen. Auch diese Hypothese ist wohl ganz aufgegeben. Am meisten hat von den Hypothesen profunder Bildung die MENDELEJEFFSche von sich reden gemacht, derzufolge

aus Metallcarbiden durch Einwirkung von Wasser Kohlenwasserstoffe entstanden sind. Besonders die ergebnisreichen Untersuchungen von MOISSAN einerseits, SABATIER und SENDERENS sowie MAILHE andererseits, die durch Leiten von Wasserstoff und Acetylen über fein verteiltes Nickel erdölähnliche Flüssigkeiten erhielten, haben der MENDELÉEFF'schen Hypothese eine wertvolle Stütze geliehen. Die Bildung des Erdöls durch Zersetzung der bei der Abkühlung der im feurigflüssigen Zustande befindlichen Erde entstandenen Metallcarbide soll sich in sehr großen Tiefen, teilweise in der Pyrosphäre abgespielt haben; die Ölgase sollen in Spalten emporgestiegen sein und sich hier verdichtet haben bzw. von porösem Gestein aufgesogen sein. Gegen diese Anschauung haben Geologen und Chemiker folgende Einwände geltend gemacht: Thermen mit konstanter Temperatur, die aus der Grenze des Magmas stammen, führen im allgemeinen weder Erdgas noch Erdöl; auch das später geförderte Erdöl besitzt nur die der geothermischen Tiefenstufe entsprechende Temperatur; ein Zusammentreffen von Wasser oder Wasserdampf mit den in der Pyro- oder der an Schwermetallen reichen Barysphäre des Erdkerns etwa vorhandenen Carbiden vermag man sich aus geologischen und chemisch-physikalischen Gründen nicht vorzustellen. Die Anwesenheit stickstoffhaltiger Verbindungen im Erdöl und dessen optisches Drehungsvermögen sprechen besonders deutlich gegen die „anorganische Hypothese“.

Auf die verschollene Hypothese der profunden Bildung aus organischen Stoffen braucht nicht näher eingegangen zu werden.

Was ferner die Hypothesen betrifft, denen die Annahme einer vadosen Bildung des Erdöls zugrunde liegt, so steht hier zunächst die Frage zur Entscheidung, ob das Rohmaterial im Pflanzen- oder im Tierreich zu suchen sei. Daß Meeresalgen, Tangarten, Torf und Holz bei ihrer Zersetzung Erdöl geliefert haben, ist aus geologischen und chemischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Größere Bedeutung kommt der von STAHL (*Ch. Ztg.* 23, 143 [1899]) zuerst aufgestellten und von KRÄMER und SPILKER (*B.* 24, 2715) eingehend begründeten Hypothese zu, die das Diatomeenfett als Rohmaterial in Anspruch nimmt; indessen hat man in ölführenden Gesteinen bis jetzt keine Diatomeenpanzer aufgefunden.

Die Hypothese vom animalischen Ursprung des Erdöls stützt sich auf folgende Tatsachen: Man findet Erdöl auf primärer Lagerstätte in Begleitung von tierischen Resten, während pflanzliche nahezu fehlen. Schichten, die nur Pflanzen führen, sind nicht bituminös. Aus tierischen Fettresten lassen sich erdölähnliche Kohlenwasserstoffgemische herstellen, und auch in der Natur kann man einen solchen Vorgang noch jetzt beobachten, z. B. in den Korallenriffen von Djebel Zeit in Ägypten. Daß die erdölführenden Schichten meistens sehr arm an Tierversteinerungen sind, läßt sich dahin deuten, daß die erdölbildende Fauna aus gerüstlosen Lebewesen bestand, oder daß bei der Umwandlung von Schalthieren sich Kohlensäure bildete, die den Kalk löste, wie denn eine solche Entkalkung durch zahlreiche geologische Befunde bestätigt wird.

Kurz erwähnt sei auch noch die von POTONII (Jahrb. preuß. geolog. Landesanstalt u. Bergakad. 24, 405 [1903]; 25, 342 [1904]) vertretene Hypothese, derzufolge ein als Faulschlamm oder Sapropel bezeichnetes Gemengsel, das aus den Überresten der im Wasser lebenden pflanzlichen und tierischen Organismen entsteht und sich unausgesetzt in stagnierenden und halbstagnierenden Gewässern neu bildet, unter häufig in der Erdrinde gegebenen Bedingungen Erdöl als Destillationsprodukt geliefert hat.

Demnach gelangt man zu folgender Anschauung über den Wert der zahlreichen Hypothesen: Die Entstehung des Erdöls auf anorganischem Wege ist unwahrscheinlich. Die ältere „vegetabile“, die Makroflora in Anspruch nehmende Hypothese ist als mit erforschten Tatsachen in Widerspruch stehend auszuschalten. Es bleibt mithin als Rohmaterial die Makro- und Mikrofauna und die Mikroflora. Die chemischen Forschungen lassen erkennen, daß von den tierischen Bestandteilen hauptsächlich die Fettstoffe, vielleicht auch das Protein, von den pflanzlichen die Fett-, Wachs- und Harzstoffe in Betracht kommen. Die Kohlenstoffhydrate können wohl nur insofern als Rohmaterial herangezogen werden, als sie bei der Bituminierung durch bakterielle Fermentwirkung Bakterienfett liefern.

Vom geologischen Standpunkt aus hat H. v. HÖFLER (Das Erdöl und seine Verwandten, S. 300, Braunschweig [1912]) eine Reihe von Leitsätzen über Entstehung des Erdöls und seiner Lagerstätten aufgestellt, denen nachstehendes entnommen ist. Das Erdöl hat sich in allen Zeitaltern der Erdgeschichte gebildet, in denen organisches Leben vorhanden war; ölfrei sind die archaischen, versteinungsleeren Schichten, ölarms die als Carbon, Perm, Trias und Keuper bezeichneten Formationen. Das Erdöl konnte sich auf primärer Lagerstätte nur dort ansammeln, wo ein Entweichen durch Bedeckung mit gas- und öldichtem Gestein meist toniger Art verhindert wurde.

Die primären (ursprünglichen) Lagerstätten hat man als Sedimentbildungen anzusehen, die den Nachbarschichten konkordant eingelagert sind. Besteht das Flöz, Lager und Lagerschläuche bildende poröse Sediment aus relativ großporigem Gestein, so ist die Lagerstätte ergiebig.

Die sekundären Lagerstätten sind entweder Gänge (ausgefüllte Spalten) — in solchem Fall ist die Förderung mit hohem Risiko verbunden — oder gleich den primären Lagerstätten porenreiches Sedimentgestein. An der Oberfläche befindliche Lagerstätten sind fast immer sekundär. Die Abwanderung des Öles aus der ursprünglichen Lagerstätte erfolgt in Spalten, eine regionale Migration ist ausgeschlossen. Als bewegende Kraft hat man vornehmlich das auch die Ölspringer verursachende eingeschlossene Gas anzusehen; daneben kommt die Schwerkraft in Frage.

Das Erdöl findet man vorwiegend in Antiklinalen (Verwerfungsspalten) und besonders reichlich in deren kuppelartigen Erhöhungen. Der Antiklinalrücken wird häufig vom Erdgas eingenommen, während sich in den Synklinalen meist salzhaltiges Wasser ansammelt. Beim Fehlen des Wassers können auch Synklinalen ölführend sein. Die Erdöllagerstätten sind fast ausnahmslos marinen Ursprungs; sie sind als Seichtwasser- oder Küstenbildungen anzusehen und bezeichnen ein allmähliches Sinken der Küste, eine positive Strandverschiebung.

Erdwachs, Asphalt und Asphaltit sind durch Verdunstungs-, Oxydations- und Polymerisationsvorgänge aus dem Erdöl entstanden.

Vom chemischen Standpunkte aus hat C. ENGLER, der sich besonders eingehend mit dem Chemismus der Erdölbildung beschäftigt (vgl. *B.* 33, 7 [1900]; *Ch. Ztg.* 1906, 711; *Petr.* 2, 849, 905 [1907]; 3, 60; *Ch. Ztg.* 1908, 1192; *B.* 42, 4610 [1909]; *Ch. Ztg.* 1912, 65; *Petr.* 7, 205, 398; *Ch. Ztg.* 1912, 837), seine Anschauungen in Leitsätzen übersichtlich zusammengefaßt. Diese Leitsätze, deren wesentlichster Inhalt im nachstehenden wiedergegeben ist, enthalten im Verein mit den HÖFLERSchen Thesen den Kern der ENGLER-HÖFLERSchen Hypothese der Erdölbildung, die zurzeit im Vordergrund des Interesses steht und sich die Zustimmung der Mehrzahl der Erdölforscher errungen hat.

Nach ENGLERS Anschauung ist das Erdöl vornehmlich aus den Fett- und Wachstoffen untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen nach Zersetzung ihrer anderen organischen Bestandteile durch Fäulnis und Verwesung entstanden; möglichenfalls sind auch aus Eiweißstoffen abgespaltene Fettsäuren im geringen Maße an der Erdölbildung beteiligt. Die Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl hat sich unter sehr verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und der Zeit vollzogen, und durch die Verschiedenheit dieser 3 Faktoren ist in erster Linie die sehr verschiedene Beschaffenheit der natürlichen Erdöle bedingt; in zweiter Linie durch die Verschiedenheit des Rohmaterials. Für den Faktor Zeit sind sehr lange Zeiträume anzunehmen.

Als erste Phase des Abbaues der Fette (Fettsäureglyceride) ist die Abspaltung des Glycerins durch Wasser oder – bzw. und – Fermente, also die Isolierung freier Fettsäuren, als zweite die Bildung weiterer Abbauzwischenprodukte unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser anzunehmen. Die dritte Phase, der Übergang dieses schon wesentlich veränderten Rohmaterials in Kohlenwasserstoffe, also in Erdöl, vollzog sich in 2 Stadien, nämlich primär durch eine vermutlich langsam verlaufende, gewaltsame, auf Einwirkung von Druck und Wärme beruhende Zersetzung mit oder ohne Destillation, sekundär als ein allmählicher Wiederaufbau komplexerer Molekeln, wie sie den Anteil des Erdöls an Schmieröl charakterisieren, durch Polymerisation und Addition, also Bildung von Naphthenen durch Umlagerung aus ungesättigten Spaltstücken der primären Zersetzung, endlich als Bildung asphaltartiger Substanzen durch Anlagerung von Sauerstoff und Schwefel.

Die optische Aktivität der Erdöle ist auf Beimischung geringer Mengen einer stark aktiven Ölfraktion zurückzuführen, die als Umwandlungsprodukt von Cholesterinen und Phytosterinen anzusehen ist; auch Spaltprodukte der Proteine, Harze, Gerbsäuren u. s. w. haben vielleicht geringen Anteil an der Anwesenheit optisch-aktiver Substanzen im Erdöl.

Als verschiedene Phasen der Bituminierung, d. h. der Umwandlung der Fett- und Wachsubstanzen des Faulschlammes und anderer tierischer Reste in Bitumen unterscheidet ENGLER folgende: 1. Phase des noch im Werden begriffenen, aus Wachsestern, freien Säuren und Kohlenwasserstoffen bestehenden, in Benzol löslichen Anabitumens. 2. Phase des aus diesem durch Polymerisierung und Kondensation entstandenen, aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bestehenden, in Benzol unlöslichen Polybitumens. 3. Phase des aus diesem durch Zerfall unter Mitwirkung von Wärme entstehenden, in Benzol löslichen Katabitumens, das sich auch unmittelbar aus Anabitumen bilden kann. 4. Phase des als Erdöl bezeichneten Ekgonobitumens, das meistens noch kleine Reste von Anabitumen und Katabitumen enthält, von denen ersteres beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung, letzteres durch Spaltung in Ekgonobitumen übergeht. 5. Phase des aus dem Ekgonobitumen oder auch aus den anderen Zwischenstufen durch Oxydation und Polymerisierung entstehenden Oxybitumens oder Asphalts.

Bei der Umwandlung des Ekgonobitumens und Katabitumens in die einzelnen Öltypen wirken Temperaturveränderung, Druck, Zeit, Polymerisation, auch wohl Katalysatoren als den Verlauf und die Art der Umwandlung beeinflussende Faktoren.

III. Physikalische und chemische Eigenschaften.

1. Physikalische Eigenschaften.

a) Löslichkeit. In den vielverwendeten Lösungsmitteln: Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. sind die meisten Erdölsorten leicht löslich, auch

Amylalkohol löst die meisten Erdölkomponenten leicht, Äthylalkohol viel schwerer, so daß man sich dieser beiden Lösungsmittel zur fraktionierten Fällung, zur Scheidung verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen bedient. Wasser löst sich nur spurweise im Erdöl, dagegen spielt in der Technik die Emulgierbarkeit des Erdöls mit Wasser eine teils erwünschte, teils unerwünschte Rolle. Die festen Kohlenwasserstoffe des Erdöls sind in den flüssigen nur in beschränktem Maße löslich.

b) *Spez. Gew.* und Ausdehnungskoeffizient. Als Grenzen, innerhalb deren das *spez. Gew.* der zahlreichen Erdölsorten schwankt, gibt man wohl die Zahlen 0,650 und 1,20 an. Durch die in der Natur sich häufig abspielenden Vorgänge der Verflüchtigung niedrig siedender Anteile und Oxydation wird das *spez. Gew.* erhöht, durch die Adsorption hoch siedender, asphaltartiger Anteile bei der Wanderung des Erdöls durch poröses Gestein erniedrigt. Zur Berechnung des der Normaltemperatur (15°) entsprechenden *spez. Gew.* aus dem bei der Temperatur t ermittelten benutzt man meistens die einfache Gleichung $D_{15} = D_t \cdot \alpha (t - 15)$, in der α den absoluten Ausdehnungskoeffizient, t die Versuchstemperatur, D_{15} und D_t die *spez. Gew.* bei den entsprechenden Temperaturen bedeuten; indessen muß man, wenn Versuchstemperaturen in Frage kommen, die um mehr als einige Grade von 15° abweichen, verschiedene Werte für α einführen. Physikalische Zustandsänderungen, Gegenwart fester Paraffinteilchen oder asphaltartiger Stoffe können die Beziehung zwischen Ausdehnungskoeffizient und Temperatur – im allgemeinen steigt jener mit dieser – erheblich beeinflussen; mit steigendem mittleren Siedepunkt der Fraktionen nimmt der Ausdehnungskoeffizient ab.

Für russische (Baku-) Erdölsorten hat man folgende Korrekturstabelle aufgestellt:

Ablesestemperatur $A = \text{Grad}$	Für Erdöl	Für Benzin und Leuchtöl	Für Mittelöl (Solaröl)	Für Schmieröl	Für Rückstand (Masut)
0 – 15	$\alpha = 0,00063$	0,00071	0,00069	0,00063	0,000631
15 – 20	$\alpha = 0,00065$	0,00072	0,00070	0,00064	0,000632

MENDELEJEFF fand für Baku-Erdöl eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten von 0,00082 (Fraktion 0,700–0,720) auf 0,00060 (Fraktion 0,910–0,920); beim pennsylvanischen Erdöl liegen die Ausdehnungskoeffizienten teils etwas höher, teils etwas tiefer als beim russischen.

c) Die molekulare Beschaffenheit. Es ist wahrscheinlich, daß in dem als Erdöl bezeichneten komplizierten Gemisch zahlreiche Glieder vieler kohlenwasserstoffreichen Doppelmolekeln und größerer Molekelkomplexe vorhanden sind. Faßt man den kolloidalen Zustand als eine durch Bildung von Molekelkomplexen hervorgerufene Erscheinung auf, so wird man auch beim Erdöl einen solchen Zustand als unter geeigneten Bedingungen vorhanden annehmen können, und in der Tat sind dessen typische Eigenschaften, wie abweichende Kompressionskonstanten, Adsorption, TYNDALLSches Phänomen, Fluoreszenz, Sichtbarkeit im Ultramikroskop beim Erdöl nachgewiesen.

d) Zähigkeit (Viscosität). Die Zähigkeit der im Erdöl vorkommenden reinen Kohlenwasserstoffe ist nicht nur vom Molekulargewicht und der Temperatur abhängig – sie wächst mit steigendem Molekulargewicht und sinkender Temperatur –, sondern auch von der Konstitution der Kohlenwasserstoffe, so daß hier recht verwickelte Verhältnisse bestehen. Noch unübersichtlicher gestalten sich diese Verhältnisse, wenn bei der Charakterisierung von Erdölen und Erdölprodukten an die Stelle des Faktors Molekulargewicht der im allgemeinen mit diesem steigende Faktor Siedepunkt tritt. Bei

Zugrundelegung des ENGLERSchen Zähigkeitsmessers kann man die Regel aufstellen, daß bei 20° die Zähigkeit der Benzinsorten selten 1 ENGLER-Grad (E) erreicht, daß die Zähigkeit der Leuchtölsorten innerhalb 1,04 und 1,10 E liegt, daß die der Lagerschmieröle von 4–35 E steigt, während die Zylinderöle bei 50° eine Zähigkeit von 30–60 E besitzen. Die Zähigkeit der Alkane (Äthane oder Methanhomologen) ist gering; auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind nach J. MARCUSSON (*Ch. Ztg.* 1913, 533) nicht die Träger der Zähigkeit hochviscöser, aus Erdöl hergestellter Schmieröle; als solche hat man wohl in erster Linie die kondensierten Naphthene (Polynaphthene), die den Hauptbestandteil des russischen dickflüssigen Maschinenöls bilden, anzusehen. Allerdings wird diese Anschauung für die aus pennsylvanischen Erdölsorten hergestellten Zylinderöle einer Modifikation bedürfen.

e) Lichtbrechung. Die Alkane besitzen das kleinste Brechungsvermögen; dann folgen der Reihe nach die Olefine, die Naphthene und die aromatischen Kohlenwasserstoffe; man kann also durch Bestimmung des Brechungsexponenten gleichsiedender Fraktionen einen Schluß auf die Zusammensetzung einer Erdölsorte ziehen. Nach einer von ENGLER und SCHNEIDER (Dissertation, Karlsruhe 1888) von der Atomrefraktion ausgehenden Rechnung besitzen die Naphthene das geringste spezifische Brechungsvermögen, dann folgen die Alkane, die Alkylene und die Benzolhomologen. Aus dem Verhalten des Brechungsexponenten einerseits, des spezifischen Brechungsvermögens andererseits bei geeigneter chemischer Behandlung verschiedener Erdölsorten lassen sich Schlüsse ziehen auf das Vorwalten dieser oder jener Kohlenwasserstoffgruppe. Entfernt man nämlich durch Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure die Olefine und aromatischen Kohlenwasserstoffe, so nimmt das *spez. Gew.*, der Brechungskoeffizient und das spezifische Brechungsvermögen des so behandelten Kohlenwasserstoffgemisches ab; eliminiert man durch anschließende Einwirkung anhydridhaltiger Schwefelsäure auch die Naphthene, so erfahren *spez. Gew.* und Brechungsindex eine weitere Abnahme, während das spezifische Brechungsvermögen zunimmt und schließlich ein Maximum erreicht.

f) Optische Aktivität. Mit der Eigenschaft des Erdöls und der Erdöldestillate, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahls zu drehen, haben sich seit der im Jahre 1835 von Biot gemachten Entdeckung dieser Eigenschaft zahlreiche Forscher eingehend beschäftigt. Das Drehungsvermögen des Erdöls selbst hat man wegen seiner meistens intensiven Färbung nur vereinzelt direkt ermitteln können, das der Erdölfraktionen ist sehr verschieden; die unter 200° siedenden Anteile sind meistens inaktiv, mit steigendem Siedepunkt wächst das Drehungsvermögen, erreicht bei den zwischen 250 und 300° (unter 12–15 mm Druck) siedenden Fraktionen ein Maximum und sinkt dann wieder bei den höher siedenden Fraktionen. Fast alle Erdöle und Erdöldestillate sind rechtsdrehend; bei den höchstaktiven Fraktionen hat man Drehungswinkel von 16° (aus Baku-Erdöl), 25° (aus galizischem Erdöl), ja sogar 40° (aus argentinischem Erdöl) gefunden. Die Frage, ob es optisch-inaktive Erdöle gibt, ist noch unentschieden; manchmal zeigen sich hinsichtlich der Zunahme des Drehungsvermögens mit steigendem Siedepunkte der Fraktionen Unregelmäßigkeiten, nämlich eine wiederholte Ab- und Zunahme des Drehungswinkels. Ja, bei Erdölsorten von Java, Borneo und Argentinien hat man die auffallende Anomalie beobachtet, daß die niedriger siedenden Fraktionen Linksdrehung, die mittleren keine Drehung und die höher siedenden Fraktionen Rechtsdrehung zeigen. Im allgemeinen besitzen die kaukasischen, galizischen und rumänischen wie auch die deutschen Erdölsorten ein stärkeres Drehungsvermögen als die amerikanischen der östlichen Ölfelder, besonders die pennsylvanischen.

Nach MARCUSSEON (*Ch. Ztg.* 1907, 419) hat man die zuerst von M. A. RAKUSIN (*Ch. Ztg.* 1905, 743) beobachtete Erscheinung, daß die Lösungen mancher Erdölsorten in Benzol nur den gewöhnlichen, nicht aber den polarisierten Lichtstrahl durchlassen, auf die Anwesenheit kolloidal gelöster, asphaltartiger Bestandteile zurückzuführen. Die für den polarisierten Lichtstrahl undurchlässigen Erdölsorten bezeichnet man als optisch voll, die durchlässigen als optisch leer. Fällung der Asphaltstoffe mittels Äther-Alkohol oder Filtration durch adsorbierende Medien wie Bleicherde u. s. w. vermag die optisch vollen Erdöle in leere überzuführen.

Als Träger der optischen Aktivität des Erdöls ist vermutlich ein gesättigter Kohlenwasserstoff, vielleicht ein Polynaphthen anzusprechen. Bei der Fraktionierung des Erdöls ist, wenn die optische Aktivität erhalten bleiben soll, der Ausschluß höherer Temperatur erforderlich; man muß also unter stark vermindertem Druck fraktionieren, da sonst einerseits Zersetzungs Vorgänge einsetzen, andererseits das Streben der optischen Antipoden, den durch ihre Vereinigung bedingten Gleichgewichtszustand herbeizuführen, mit der Temperatur wächst. Die Frage nach der Entstehung der optischen Aktivität des Erdöls harrt zwar noch der abschließenden Beantwortung; indessen darf man behaupten, daß die optische Aktivität höchstwahrscheinlich als Restaktivität eines stärker aktiven Ausgangsmaterials zu betrachten ist, und daß von den in Frage kommenden tierischen und pflanzlichen Stoffen das Cholesterin bzw. das Phytosterin das größte Anrecht auf Berücksichtigung hat. Die hochaktiven Fraktionen zahlreicher Erdölsorten zeigen die gleichen Siedekurven, wie die hochaktiven Fraktionen des durch Erwärmen in rechtsdrehende Produkte umgewandelten, ursprünglich bekanntlich linksdrehenden Cholesterins. Schon ein sehr geringer Cholesteringehalt des Erdöls (0,1–0,5 %) genügt zur Verleihung solcher Grade von Aktivität, wie man sie bei zahlreichen Erdölsorten beobachtet hat. Man kann Cholesterin so destillieren, daß keine völlige Umwandlung in rechtsdrehende Zersetzungsprodukte erfolgt, daß also die unter 200° siedenden Fraktionen noch linksdrehend, die höher siedenden rechtsdrehend sind. Ganz ähnlich verhalten sich die aus javanischen Erdölsorten erhaltenen Fraktionen (vgl. oben); auch bei ihnen zeigt sich bei der Destillation unter stark vermindertem Druck ein der unterhalb 190° siedenden Fraktion zukommendes Maximum der Linksdrehung, die bei den höher siedenden Fraktionen über den Nullpunkt in Rechtsdrehung übergeht. Genau so, wie ein optisch neutrales Gemisch von noch linksdrehenden und schon rechtsdrehenden Cholesterinfraktionen, vermag man auch optisch neutrale Erdölfraktionen durch vorsichtiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf die zwischen 350 und 360° liegende Umwandlungstemperatur in rechtsdrehende Produkte überzuführen; auch der zeitliche Verlauf dieser Umwandlung stimmt in beiden Fällen nahezu überein. Diese zuerst von MARCUSSEON aufgestellte, von ENGLER näher begründete und durch die mühevollen Untersuchungen zahlreicher seiner Schüler weitgehend gestützte Hypothese, derzufolge der Träger der optischen Aktivität des Erdöls ein Umwandlungsprodukt des Cholesterins ist, hat sich anscheinend die Zustimmung der Mehrzahl unserer Erdölforscher errungen.

g) Capillarität. Als Capillaritätskonstante bezeichnet man das Flüssigkeitsgewicht, das von der Längeneinheit der Berührungslinie mit einer vollkommen benetzten Wand innerhalb sehr enger Röhrchen (Capillar- oder Haarröhrchen) getragen wird. Wissenschaftliche und technische Bedeutung gewinnt die Capillarität bei der Verwendung des Lampendochtes, bei der Wanderung des Erdöls durch poröse Medien, also bei der Aufsaugung durch Sandstein u. s. w. in der Natur, sowie bei der Filtration durch entfärbende pulverförmige Substanzen (Bleichmittel), wiewohl im letzteren Fall Adsorptionsvorgänge die ausschlaggebende Rolle spielen.

h) Adsorption. Durch die von porösen Medien ausgeübte, auf Flächenanziehung beruhende Adsorption wird die Konzentration bzw. die chemische Zusammensetzung der mit den Medien in Berührung kommenden Lösungen verändert; man spricht daher auch von einer selektiven Adsorption, durch deren Wirkung z. B. gewisse Erdölanteile in den porösen Medien festgehalten werden, während andere es fast ungehindert passieren. Man unterscheidet 2 Anwendungsarten der Adsorptionsmittel, die Methode der Mischung und die der Filtration. Bei ersterer stellt sich nach einer gewissen Zeit das vom Verhältnis der Volumkonzentration eines gelösten Körpers zur Oberflächenkonzentration des adsorbierenden Mediums abhängige Adsorptionsgleichgewicht ein, so daß man auf diesen Vorgang die Adsorptionsgesetze ohne weiteres anwenden kann. Bei dem Filtrationsverfahren kommt dagegen nicht das nämliche Adsorptionsgleichgewicht für die ganze Masse in Frage, sondern eine große Anzahl verschiedener Gleichgewichte, da die Flüssigkeit oder das Gas nacheinander mit immer neuen Schichten des adsorbierenden Mediums in Berührung kommt, ihre Zusammensetzung sich also fortlaufend ändert. Mit der Anzahl der in einer Flüssigkeit befindlichen Stoffe ungleicher Adsorbierbarkeit gestaltet sich der Adsorptionsvorgang immer verwickelter. So wird z. B. bei einem Gemisch von 3 solchen Stoffen zunächst der am leichtesten adsorbierbare Anteil im Filter zurückgehalten; dieser verdrängt wieder den in den nächstfolgenden Schichten des Adsorptionsmittels festgehaltenen weniger leicht adsorbierbaren Anteil und so fort. Diesem Vorgang gemäß wird bei der Filtration des Erdöls durch poröses Filtermaterial anfangs das spezifisch leichteste, dann das spezifisch schwerste und schließlich unverändertes Erdöl aus dem Filter austreten können. Eine Fraktionierung des Erdöls durch Capillaritätswirkung — die leichter beweglichen Anteile sollten in den feinen Capillaren den schwerer beweglichen voraneilen — ist nach UBBELOHDES Darlegung ausgeschlossen; die Vorwärtsbewegung der Flüssigkeit in Capillaren ist eine Wirkung der Oberflächenspannung, die Konzentrationsänderung eine Wirkung der Flächenanziehung. Bei der Behandlung der Erdölprodukte mit den vorwiegend in Gebrauch stehenden mineralischen Entfärbungsmitteln (Fullererde, Floridaerde u. s. w.) findet eine auswählende Adsorption statt; in erster Linie werden wasserstoffarme und sauerstoff- oder schwefelreiche Verbindungen zurückgehalten, großmolekulare Kohlenwasserstoffe leichter als kleinmolekulare, Glieder der einen homologen Reihe mehr als die der andern. Die Klarlegung dieser Verhältnisse begegnet großen Schwierigkeiten (vgl. ENGLER und E. ALBRECHT, *Z. angew. Ch.* 1901, 889; UBBELOHDE, *Petr.* 4, 1395; HERR, *Petr.* 4, 1284; PYHÄLÄ, *Petr.* 5, 1523; ENGLER und R. ALBRECHT, Dissertation, Karlsruhe 1907).

i) Spezifische Wärme. Die Berechnung der spezifischen Wärme, d. h. der zur Erwärmung der Gewichtseinheit eines Körpers um 1° erforderlichen Wärmemenge, aus der Elementarzusammensetzung hat sich bei ihrer Anwendung auf Erdöle und Erdöldestillate als sehr unsicher erwiesen. Im allgemeinen findet eine Zunahme der spezifischen Wärme bei abnehmendem spez. Gew. statt; doch zeigen sich in dieser Hinsicht bei den Destillaten vielfach Unregelmäßigkeiten, die zum Teil wohl durch die Gegenwart fester Stoffe, z. B. Paraffin, verursacht werden, da ja beim Übergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand Wärme (Schmelzwärme) verbraucht wird. Die spezifische Wärme liegt bei den Erdölen gewöhnlich innerhalb der Grenzen 0,4 und 0,5, bei den Erdöldestillaten innerhalb 0,45 und 0,57; doch spielen die Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Bestimmungen der spezifischen Wärme vorgenommen sind, eine bedeutsame Rolle. Die in der Literatur sich findenden Angaben über die spezifische Wärme von Erdölen und Erdöldestillaten bedürfen übrigens sehr der Nachprüfung.

k) Vorgänge bei der Destillation. Von den 3 Fällen, die hinsichtlich des Verlaufs der Destillation völlig miteinander mischbarer Stoffe zu unterscheiden sind, kommt bei der Erdöldestillation der dritte in Betracht; es destilliert — als Beispiel sei der Einfachheit wegen ein Gemisch zweier Flüssigkeiten gewählt — zuerst die Komponente im Überschuß, die den höchsten Dampfdruck besitzt; im weiteren Verlauf wird das Destillat zunehmend ärmer an dieser und reicher an der andern, die zuletzt nahezu rein überdestilliert. Unter den bei der Destillation des Erdöls obwaltenden Verhältnissen würde man durch häufig genug wiederholte Fraktionierung (sog. Redestillation) theoretisch eine vollständige Trennung der Komponenten erzielen können, in der Praxis ist aber eine solche wegen der überaus komplizierten Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches nur in beschränktem Maße zu erreichen, oder richtiger gesagt man vermag nur gewisse Komponenten in nahezu reinem Zustand zu gewinnen, u. zw. bedarf es dazu auch der Anwendung anderer Scheidungsverfahren.

Durch Destillation unter vermindertem Druck (Vakuumdestillation) wird nicht eine weitergehende Trennung der Komponenten, sondern eine durch Erniedrigung der Siedetemperatur bewirkte Verringerung der pyrogenen Zersetzung erzielt. Die gleiche Wirkung ist durch Destillation im Wasserdampfstrom zu erreichen. Die Verteilung des Wasserdampfes braucht man nicht weiter als bis zur Erzielung seiner Sättigung mit Öldampf zu treiben, so daß schon verhältnismäßig einfache Verteilungsvorrichtungen genügen.

Die destruktive oder Zersetzungsdestillation hat, im Gegensatz zur Destillation unter vermindertem Druck oder im Wasserdampfstrom, die pyrogene Zersetzung zum Ziel; es sollen durch andauernde Einwirkung höherer Temperatur auf das Kohlenwasserstoffgemisch relativ hoch siedende großmolekulare Kohlenwasserstoffe in relativ niedrig siedende kleinmolekulare gespalten werden.

Die Gasverluste, die bei Berührung unkondensierter Gase mit zu destillierenden Flüssigkeiten zu Beginn jeder Destillation oder auch bei der Destillation im Gasstrom entstehen, lassen sich kaum vermeiden, da auch das Hindurchleiten des Luftdampfes durch ein Absorptionsmittel nur geringen Erfolg hat.

l) Verdampfungswärme. Man unterscheidet zwischen latenter und totaler Verdampfungswärme; als latente bezeichnet man bekanntlich die zur Überführung der Gewichtseinheit Flüssigkeit in Dampf von gleicher Temperatur erforderliche Wärmemenge, als totale dagegen die gesamte Wärmemenge, die zur Überführung der Gewichtseinheit Flüssigkeit von 0° in Dampf von der Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit aufgewendet werden muß. Im Laboratorium der NAPHTHA-PRODUKTIONSGESELLSCHAFT GEBR. NOBEL, Baku, sind die folgenden Daten für die latente Verdampfungswärme einiger Erdölfractionen ermittelt worden:

Fraktion	1	2	3	4	5	6
Spez. Gew.	0,6400	0,6982	0,7428	0,7615	0,7968	0,8129
Mittlere Siedetemperatur (Grad)	40,0	72,8	92,2	100,7	155,7	175,5
Latente Verdampfungswärme (Cal. pro 1 kg)	80,6	75,0	68,3	60,0	53,6	51,6

Man vergleiche ferner die Angaben W. OGRODZINSKIS und ST. V. PILATS, *Petr.* 8, 1181, und E. GRAEFES, *Petr.* 5, 569.

m) Verbrennungswärme. Als oberen Heizwert bezeichnet man die mittels der calorimetrischen Bombe bestimmte Verbrennungswärme, in die eingeschlossen ist die Verdampfungswärme des Wassers, das sich bei der Verbrennung gebildet

hat. In den gewöhnlichen Feuerungsanlagen werden aber die Verbrennungsgase nicht so weit abgekühlt, daß sich der Wasserdampf kondensieren kann, so daß also dessen Kondensationswärme nicht nutzbar wird. Man benutzt daher für Berechnungen dieser Art besser den unteren Heizwert, der durch Verminderung des oberen um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers erhalten wird (vgl. Brennstoffe, Bd. III, 66, 70). Die Grenzen für den oberen Heizwert der Erdöle liegen zwischen 9500 und 11500, bei den Erdöldestillaten zwischen 10500 und 11500, beim Paraffin zwischen 11000 und 11100.

n) Entzündungs- und Explosionsfähigkeit. Die explosive Verbrennung eines Gasgemisches tritt nur dann ein, wenn das Mischungsverhältnis zwischen brennbaren Bestandteilen und Sauerstoff oder Luft innerhalb bestimmter, von der chemischen Beschaffenheit der Gase und anderen Bedingungen abhängiger Grenzen, der Explosionsgrenzen des betreffenden Stoffes, liegt, u. zw. bezeichnet man als untere und obere Explosionsgrenze den zum Eintritt einer Explosion erforderlichen niedrigsten und den eine solche noch ermöglichenden höchsten prozentischen Anteil des brennbaren Stoffes im explosiblen Gemisch. Für bei 105° siedendes Leichtbenzin betragen diese Grenzen 2,4 und 4,9 Vol.-%, sind also sehr eng, und bei den anderen Erdöldestillaten liegen sie wohl noch etwas enger zusammen.

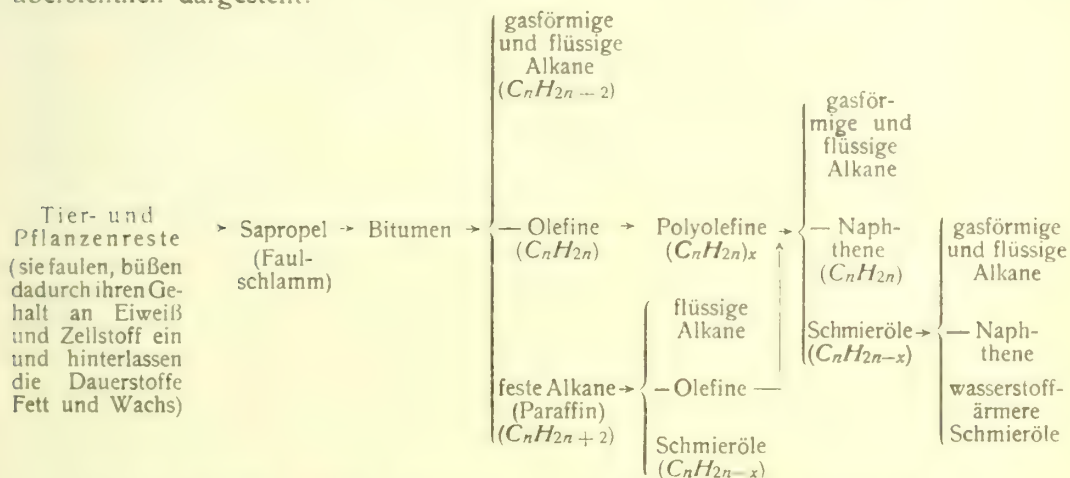
In der Nähe der unteren und oberen Explosionsgrenze ist die Verbrennungstemperatur und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung, also die Explosivität klein, etwa in der Mitte des Explosionsbereiches ist sie am größten. Da die Ermittlung dieser Grenzen sehr umständlich ist, so hat man zur Bestimmung der Feuergefährlichkeit brennbarer Flüssigkeiten für die Zwecke der Praxis besondere Apparate, sog. Flammpunktprüfer, konstruiert, die, wenn sie zweckmäßig konstruiert, insbesondere auch mit geschlossenem Explosionsgefäß versehen sind, wie z. B. der ABEL-PENSKY-Apparat, annähernd die Temperatur angeben, die bei der betreffenden Flüssigkeit so viel Dampf entwickelt, daß seine untere Explosionsgrenze eben überschritten ist. Für eine Vergleichung der Daten, die mittels der in den verschiedenen Ländern gebräuchlichen Apparate zur Flammpunktbestimmung gefunden werden, läßt sich keine rechnerische Grundlage schaffen; denn der konventionelle Flammpunkt ist keine physikalische Konstante, sondern eine von den Abmessungen des betreffenden Apparats abhängige Größe. Neuerdings hat man den ABEL-PENSKYSchen (Abel-P.) Flammpunktprüfer als internationalen Normalapparat eingeführt. Dieser war bisher schon in Deutschland und vielen anderen Ländern behördlicherseits eingeführt worden, während in England und einigen seiner Kolonien der alte Original-Abel-Apparat, in Indien und Australien der Kolonial-Abel-Pensky-Apparat, in Frankreich und Belgien der Granier-Apparat, in den Vereinigten Staaten der Tagliabue- und der Saybolt-Tester-, in Holland der Parish-Apparat, in Schweden ein dänischer Flammpunktprüfer in Gebrauch stehen.

Unter Flammpunkt versteht man in der Praxis der Mineralölindustrie den niedrigsten Wärmegrad, bei dem unter bestimmten, konventionell festgesetzten Bedingungen eine Verbrennung des Öldampfes unter Flammenbildung stattfindet, wenn der Oberfläche des Öles eine Zündquelle (Flämmchen oder elektrischer Funken) genähert wird. Als Brennpunkt bezeichnet man den niedrigsten Wärmegrad, bei dem die Flamme, die bei Annäherung der Zündflamme an die Öloberfläche entsteht, nicht wieder erlischt, sobald die Zündflamme entfernt wird. Unter Zündpunkt versteht man nach H. HOLM (*Z. angew. Ch.* 1913, I, 273) den niedrigsten Temperaturgrad, bei dem Selbstentzündung des Öles in Luft bei Atmosphärendruck eintritt; natürlich spielen auch hier die Versuchsbedingungen eine wesentliche Rolle.

2. Chemische Eigenschaften.

a) Chemische Charakterisierung. Man betrachtet das Erdöl als eine besondere Gruppe der als Bitumen bezeichneten Familie der in zahlreichen Abarten aufgefundenen „fossilen Organoiden“, zu welcher Klasse nach H. POTONÉ die aus Pflanzen entstandenen Liptobiolithen (Bernstein, Kopal u. s. w.), die Humusgesteine (Torf, Braunkohle und Steinkohle) und das als Muttersubstanz der Bitumina zu betrachtende Sapropelgestein gehören; indessen brauchen nicht alle Bitumina diesem Sapropel- oder Faulschlammgestein ihre Entstehung zu verdanken. Die Bitumina teilen HOLDE und MARCUSSON ein in: a) verseifbare Bitumina (Sapropelwachs, Algenwachs, rohes Montanwachs); b) nichtverseifbare Bitumina, u. zw. I. Bitumina, die vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehen (Erdgas, Erdöl, Erdwachs), II. Bitumina, die reich sind an geschwefelten und oxydierten Kohlenwasserstoffen (Asphalt u. s. w.).

In dem nachstehenden, von C. ENGLER (*B.* 43, 406 [1910]; Fortschritte d. naturw. Forschung I, 269 [1910]) aufgestellten und experimentell begründeten Schema sind die genetischen Beziehungen der verschiedenen im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen zueinander und zu den Substanzen, aus denen sie sich gebildet haben, übersichtlich dargestellt:



Die an Alkanen reichen Erdölsorten, als deren hervorstechendster Typus das pennsylvanische Öl gilt, sind nach diesem Stammbaum als das ursprünglichere Produkt anzusehen; die an Naphthenen reichen Erdölsorten, wie z. B. die des kaukasischen Distriktes (Bakugebiet), sind erst in einer späteren Periode der Umbildung aus den Polyolefinen entstanden. Man findet natürlich zahlreiche Misch- oder Übergangstypen, wie z. B. die galizischen und rumänischen Erdölsorten, die neben Alkanen auch reich an Naphthenen sind, wie denn überhaupt die aufgeführten Abbauphasen über- und ineinandergreifen und nicht etwa, reinlich geschieden, aufeinanderfolgen. Auch gibt es mancherlei Sondertypen, wie die an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Terpenen relativ reichen ostindischen und californischen Erdölsorten.

Nach obigem Schema bilden sich zugleich mit den Naphthenen auch niedrig siedende Alkane und hoch siedende Schmierölkohlenwasserstoffe; die an Alkanen reichen Erdölsorten enthalten also wenig Naphthene und Schmieröle, während die an Schmierölkohlenwasserstoffen reichen Erdölsorten fast immer auch reich an Naphthenen sind; es gibt wohl alkanreiche Erdölsorten, die keine oder nur sehr geringe Mengen Naphthene enthalten, aber keine naphthenreichen Erdöle ohne

niedrig siedende Alkane. Wenn ausnahmsweise in schmierölreichen Erdölsorten Naphthene fehlen, so hat man anzunehmen, daß die niedrig siedenden Anteile (Naphthene und Alkane) entweder noch nicht gebildet oder schon wieder verdampft sind, oder daß eine direkte Bildung der Schmieröle aus festen Alkanen stattgefunden hat. Erweisen sich andererseits dünnflüssige, naphthenreiche Erdölsorten ausnahmsweise sehr arm an Schmierölkohlenwasserstoffen, so ist die Annahme begründet, daß eine Wanderung dieser Erdöle durch adsorbierend wirkende Gesteinsschichten erfolgt ist.

Übrigens sagt ein hoher Gehalt an Naphthenen nichts über das Alter einer Erdölsorte aus; denn ein einer jüngeren geologischen Epoche angehörendes Erdöl kann, wenn es einer höheren Temperatur ausgesetzt war, in seinem Umwandlungsprozeß viel weiter vorgeschritten sein als ein älteres, bei dem dies nicht der Fall war. Wenn auch das Erdöl in gewissem Sinn als geologisches Endprodukt betrachtet werden kann, so hat man doch im Auge zu behalten, daß alle Erdölsorten immer noch in langsamer Umwandlung begriffen sind. Was die Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe, der Terpene, der Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen betrifft, so kommen auch hierfür zahlreiche Möglichkeiten in Betracht.

b) Chemische Zusammensetzung. Die Elementaranalyse sagt über die Beschaffenheit des Erdöls nur wenig aus. Von Ausnahmefällen abgesehen, liegen die prozentischen Gehaltszahlen zwischen 83 und 86 für Kohlenstoff, 11 und 13 für Wasserstoff, 0,01 und 3 für Sauerstoff, 0,01 und 1 für Schwefel und Stickstoff. Man hat auch zahlreiche andere Elemente im Erdöl nachgewiesen, doch handelt es sich dabei wohl um Bestandteile des als Fremdkörper aufzufassenden Erdölschlammes.

Über die im Erdöl aufgefundenen Kohlenwasserstoffgruppen mögen folgende Angaben orientieren: a) Alkane (Äthane) (C_nH_{2n+2}): Isoliert sind zahlreiche Glieder der Formeln CH_4 bis $C_{12}H_{26}$; dann klafft eine große Lücke, und es folgen als Komponenten des Handelsparaffins die festen Alkane $C_{24}H_{50}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ und $C_{35}H_{72}$. Aus hochschmelzendem Braunkohlenparaffin hat KRAFFT (B. 40, 4779 [1907]) die 18 Alkane $C_{19}H_{40}$ bis $C_{36}H_{74}$ isoliert.

ß) Alkylene (Olefine) (C_nH_{2n}): Sie finden sich in viel geringerer Menge und weniger häufig in Erdölen, als die Alkane und Naphthene. Die durch Zersetzungs- (Crack-) Destillation erhaltenen Erdöldestillate sind dagegen reich an Alkylenen. Die Angaben über den Gehalt des Erdöls an Alkylenen sind meistens zu hoch, da man vielfach Glieder anderer Reihen als Alkylene in Rechnung gestellt hat. WARREN und STORER, sowie MABERY und QUAYLE (Ch. N. 94, 2446) haben die Glieder C_6H_{12} bis $C_{13}H_{26}$ aus Erdöl isoliert.

γ) Naphthene (Polymethylene, Cycloparaffine) (C_nH_{2n}): Im Erdöl kommen ein mit dem Hexahydrobenzol (Hexamethylen, Cyclohexan) identischer Kohlenwasserstoff sowie dessen Homologe vor, ferner außer diesen, einen 6-Ring enthaltenden Kohlenwasserstoffen auch solche, u. zw. in großen Mengen, die einen 5-Ring enthalten; ja auch einen 7-Ring hat man nachweisen können (vgl. O. ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen 1905, 99–109 und 506–511; R. A. WISCHIN, Die Naphthene und ihre Stellung zu anderen hydrierten cyclischen Kohlenwasserstoffen, Braunschweig, ENGLER-HÖFLER, I, 1. Abt., 276; Ch. Ztg. 1899, 916; 1902, 334; 1904, 814; 1905, 1126).

Die Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome der Polymethylene durch Alkyle einerseits, die Kombination der Polymethylene untereinander, also die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit 2 oder mehreren Ringkernen andererseits schafft zahllose Glieder der Naphthenreihe. Im übrigen sind Polymethylenringe, die

mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten, schon sehr unbeständig, und Ringe mit mehr als 9 Kohlenstoffatomen hat man bis jetzt nicht darstellen können. Da der kleinste Polymethylenring 3 Kohlenstoffatome enthalten muß, so hat man es also nur mit 7-Ringtypen zu tun: Der 5-Ring des Pentamethylens ist der beständigste. Tri- und Tetramethylen werden leicht zu offenen Ketten aufgespalten, und Hexamethylen wandelt sich, wenn es erhitzt wird, in Methylpentamethylen um. Den durch Zusammentreten zweier oder mehrerer Ringe entstehenden polycyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen oder Polynaphthenen kommen die allgemeinen Formeln C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} zu, je nachdem 2, 3, 4 oder 5 Kerne vereinigt sind. Solche Kohlenwasserstoffe finden sich vermutlich in den hoch siedenden Fraktionen mancher Erdöle, analog dem Vorkommen mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe in den hoch siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers. Ferner hat man Polynaphthene, u. zw. ungesättigte, in denen Kernringe ungleicher Kohlenstoffatomzahl kombiniert sind, dargestellt und anscheinend auch im Erdöl aufgefunden; vermutlich sind diese Kohlenwasserstoffe in erster Linie die Träger der Viscosität. Bis jetzt hat man 16 als Naphthene anzusprechende Kohlenwasserstoffe aus dem Erdöl isoliert, ferner zahlreiche gesättigte, ebenfalls die Formel C_nH_{2n} besitzende, die nicht als Naphthene angesprochen werden können, über deren Konstitution aber noch völliges Dunkel herrscht. Wahrscheinlich haben sich die Naphthene durch Umwandlung von Olefinen gebildet, eine Möglichkeit, der O. ASCHAN (A. 324, 1 [1902]), sowie ENGLER und ROUTALA (B. 42, 4610 [1909]; 43, 388 [1910]) durch die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die Umwandlung des Amylens unter der katalytischen Einwirkung von Aluminiumchlorid eine kräftige Stütze verliehen haben. Bei dieser Umwandlung bilden sich Alkane, Naphthene und wasserstoffärmere dickflüssige Kohlenwasserstoffe, die nicht unmittelbare Polymerisationsprodukte der Alkylene sein können, da sie ausnahmslos einen geringeren Wasserstoffgehalt besitzen, als die Formel C_nH_{2n} verlangt. Diese von ENGLER als „künstliche Schmieröle“ bezeichneten Kohlenwasserstoffe liefern unter der Einwirkung höherer Wärmegrade neben anderen Produkten große Mengen Naphthene. Analoge Ergebnisse erhielten ENGLER und HALMAI bei der Destillation eines russischen Zylinderöls. Die untersten Fraktionen bestanden fast nur aus Alkanen; erst in der vierten ließen sich geringe Mengen Naphthene nachweisen; die fünfte enthielt neben viel Hexan auch schon merkliche Mengen Naphthen, vermutlich Methylcyclobutan. Mit steigendem Siedepunkt verschob sich dann das Verhältnis zugunsten der Naphthene; von der 21. Fraktion an überwogen sie, und die höchstsiedenden Fraktionen bestanden fast ausschließlich aus ihnen (B. 43, 397 [1910]).

δ) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-2} : Man hat bis jetzt nur einzelne Alkine, Glieder der Acetylenreihe, und Cycloolefine, zu denen die Naphthene (Cyclohexene) gehören, sowie bicyclische Paraffine als Erdölbestandteile nachgewiesen bzw. nachzuweisen geglaubt; denn der einwandfreie Nachweis ist ja überaus schwierig und eigentlich erst erbracht, wenn man das betreffende chemische Individuum isoliert hat, was mit den Gliedern dieser Kohlenwasserstoffgruppen bisher nicht gelungen ist. Auch eine ganze Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-2} , deren Konstitution sich noch nicht hat ermitteln lassen, sind anscheinend im Erdöl vorhanden. MARKOWNIKOFF und MABERY sind der Ansicht, daß man sie als Dinaphthene (dicyclische Polymethylene), $C_nH_{2n-1}-C_nH_{2n-1}$, aufzufassen hat (vgl. Z. angew. Ch. 1908, 602; Trans. Amer. Chem. Soc. 1906, 27).

ε) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-4} : Hierher gehören die offenkettigen Olefinacetylene und die Polyolefine, die man wohl als Terpene im weiteren

Sinne bezeichnet, sowie die Cycloolefine, die Terpene im engeren Sinne. Erdöle, die weder mit Ozon, noch mit Formaldehyd (Formolitreaktion) reagieren, sind terpenfrei. Ferner sind hier noch zu erwähnen das als cyclisches Diolefin anzusehende Cyclopentadien und seine Verwandten, die bei den Polynaphthenen erwähnten tricyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie endlich als Bestandteil der hoch siedenden Erdölfractionen Kohlenwasserstoffe, die 3 ohne gemeinschaftliche Kohlenstoffglieder miteinander verbundene Kerne enthalten, wie z. B. Diphenylbenzol, $C_6H_{11}-C_6H_{10}-C_6H_{11}$. Das Verhalten der Terpene hinsichtlich ihrer leichten Polymerisation und Autoxydation macht das Verharzen des Erdöls und die Asphaltbildung verständlich.

ζ) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-6} : Offenkettige Kohlenwasserstoffe dieser Formel hat man bisher im Erdöl nicht aufgefunden. Unter den cyclischen sind in erster Linie die sog. aromatischen zu nennen, die in fast allen Erdölsorten wenigstens in Spuren aufgefunden sind. Durch besonders hohen Gehalt daran zeichnen sich gewisse ostindische Erdölsorten, besonders das Borneo-Erdöl, aus; doch finden sich auch in vielen anderen Sorten, wie z. B. im galizischen und rumänischen, im Erdöl von Derbent (Rußland) und in Erdölsorten des Westens der Vereinigten Staaten namhafte Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe. Für ihre Entstehungsweise kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht; als da sind Dehydrogenisation der Naphthene durch Einwirkung von Hitze oder von chemischen Agenzien (Oxydationsmittel, Schwefel), Umwandlung von Olefinen in Naphthene, bei der sie als Nebenprodukte entstehen, Zersetzung von Eiweißstoffen u. s. w.

η) Kohlenwasserstoffe der Formeln C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} u. s. w.: Von ihnen, die fast ausnahmslos Bestandteile hoch siedender Erdölanteile sind, hat man auch zahlreiche Vertreter im Erdöl aufgefunden; doch sind manche der betreffenden Angaben mit einiger Vorsicht aufzunehmen. Naphthalin, Anthracen, Phenanthren sind in zahlreichen Erdölsorten nachgewiesen, ferner werden genannt Viridin (Thallen), Pyren ($C_{16}H_{10}$), Chrysen ($C_{18}H_{12}$), Reten ($C_{18}H_{18}$), Picen ($C_{22}H_{14}$), Carbo-petren ($C_{24}H_8$), Cracken ($C_{24}H_{18}$) u. s. w. Zur richtigen Einschätzung eines Teiles dieser Angaben muß übrigens darauf hingewiesen werden, daß die Untersuchung des als Schmieröl, Erdölrückstand, Erdölteer bezeichneten hoch siedenden Erdölanteils ungewöhnliche Schwierigkeiten bietet, und daß man bis jetzt noch keine einzige der Komponenten aus dem vielgliedrigen Gemisch im reinen Zustand hat abscheiden, geschweige denn ihre Konstitution hat ermitteln können. Wegen der kolloidalen Beschaffenheit dieses Erdölanteils leisten die üblichen Trennungsmethoden, wie die Destillation unter stark vermindertem Druck, die kalte Fraktionierung durch Lösung und Fällung, die fraktionierte Krystallisation u. s. w. nur mangelhafte Dienste. Von den erzielten bescheidenen Erfolgen sei im folgenden das Wesentliche mitgeteilt.

CHARITSCHKOFF (*Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1903, 251, 281) hat die allerdings nur in beschränktem Maß gültige Regel aufgestellt, daß in einem nach dem Abtreiben von Benzin- und Leuchtölanteilen mit Schwefelsäure raffinierten Erdöl der Gehalt an „Schmieröl“ direkt proportional ist dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen, die in einem Gemisch von gleichen Raumteilen Amyl- und Äthylalkohol unlöslich sind. KRÄMER und SPILKER (*B.* 33, 2265 [1900]) sind auf Grund ihrer Versuche zu der Anschauung gelangt, daß die russischen, als Bakunin bezeichneten Schmieröle nicht aus Polyolefinen, sondern aus Kohlenwasserstoffen vom Typus des Dihydroterpens, $C_{10}H_{18}$, bestehen und durch Ringschluß zweier oder mehrerer Molekeln der Methen- und Methinreihe entstanden sind. MABERY und MATHEWS (*Am. Soc.* 30, 992 [1908]) vertreten die Ansicht, daß in den amerikanischen Schmierölen vorwiegend die höheren Glieder der Reihen C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} und C_nH_{2n-12} vertreten sind; innerhalb

homologer Reihen steigt die Viscosität mit dem Molekulargewicht; bei gleichem Siedepunkt sind die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe viscoser als die wasserstoffreicheren. CHARITSCHKOFF (*Ch. Ztg.* 1904, 86) behauptet, mittels kalter Fraktionierung Dipentamethylene und Hexahydrodiphenylene in Schmierölen aus Grosny-Erdöl nachgewiesen zu haben. NASTJUKOFF (*J. russ. phys.-chem. Ges.* 36, 881 [1904]; *Ch. Ztrbl.* 1904, II, 1042) hat mit Hilfe der von ihm geschaffenen Methode der Formolitdarstellung (Behandlung mit Schwefelsäure und Formaldehyd) Ergebnisse erzielt, die es wahrscheinlich machen, daß die amerikanischen und russischen Schmieröle Mischungen sind von ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Naphthylenen, Terpenen, Benzolhomologen), gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Naphthenen und Polynaphthenen) und Alkanen. Je dünnflüssiger ein Schmieröl, umso geringer sein Gehalt an cyclischen Kohlenwasserstoffen. Ob die ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Hauptträger der viscosen Beschaffenheit der Schmieröle sind — eine von NASTJUKOFF und HERR (vgl. *Ch. Ztg.* 1911, 729, 942) verfochtene Ansicht —, oder ob die großmolekularen gesättigten in erster Linie als solche anzusprechen sind, wie CHARITSCHKOFF und MARCUSSON meinen, diese Frage harrt noch der einwandfreien Beantwortung. Die niedrig siedenden Anteile des Erdöls enthalten vorwiegend Alkane, Naphthene und ev. aromatische Kohlenwasserstoffe, die hoch siedenden Polynaphthene, offenkettige und cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Übrigens muß man hier zwischen den Rückstandsschmierölen und den an Alkanen, Naphthenen und Olefinen verhältnismäßig reichen Destillat-schmierölen scharf unterscheiden.

Das an dieser Stelle auch zu erwähnende Naturvaselin, ein durch physikalische Raffination (Filtration durch Bleicherde) weitgehend gereinigter Erdölrückstand (Rückstandsschmieröl), unterscheidet sich von dem ungereinigten Rohmaterial durch einen geringeren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und die Abwesenheit färbender Bestandteile. Nach GURWITSCH (*Petr.* 8, 65) wird durch die Filtration auch die Viscosität erhöht, da die festen Kohlenwasserstoffe von der Bleicherde energischer adsorbiert werden, als die flüssigen. MABERY (*Proc. Amer. Phil. Soc.* 42, 44 [1903]; *Ch. Ztg. Repert.* 1905, 170) hat durch fraktionierte Fällung aus Vaseline großmolekulare feste Alkane, $C_{24}H_{50}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ und $C_{35}H_{72}$, isoliert und nachgewiesen, daß die Hauptmenge des Vaselins aus flüssigen Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-2} besteht.

Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Erdöls sind zu nennen die Naphthen- und Polynaphthensäuren, andere organische Säuren (Petrolsäuren) und deren Ester, Phenole, Aldehyde, endlich harz- und asphaltartige Stoffe. Als Naphthensäuren bezeichnet man zweckmäßig die gesättigten Säuren der Formel $C_nH_{2n-1}(COOH)$, als Petrolsäuren sämtliche im Erdöl vorhandenen Säuren und als Kerosinsäuren die bei der Raffination mit oxydierenden Agenzien entstandenen Säuren. Die Naphthensäuren sind als Carbonsäuren der Naphthene zu betrachten; ob sie Derivate der Penta-, Hexa- oder anderer Polymethylene sind, darüber herrscht noch Unklarheit, denn die Erforschung der Konstitution dieser großmolekularen Säuren wird durch die große Anzahl der möglichen Isomeren sehr erschwert. Die „reinen“ (?) Naphthensäuren sind farblose ölige Flüssigkeiten von hohem spez. Gew. (bis 0,98), die sich bei Temperaturen bis 360° unzerstört destillieren lassen; sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelsäure und durch Wasserzusatz wieder fällbar. Sie bilden flüssige Ester, schmierölartige Glyceride, flüssige Chloride, krystallinische Amide und in Wasser leicht lösliche Alkalisalze; das einzige feste, aber nicht krystallinische Salz der Naphthensäuren scheint das Silbersalz zu sein. Am geeignetsten zur Reindar-

stellung der einzelnen Naphthensäuren ist wohl die Trennung der Amide durch fraktionierende Krystallisation aus wässriger Lösung. Von den Eigenschaften und der Konstitution der Polynaphthensäuren weiß man bis jetzt wenig oder gar nichts (vgl. *Petr.* 2, 480; 5, 316; 6, 883; *Ch. Ztg.* 1908, 596; 1909, 1165; 1910, 479). Die Naphthensäuren sind wahrscheinlich nicht direkt aus Fettsäuren, dem Rohmaterial des Erdöls, sondern aus alkylierten Naphthenen entstanden. In vielen Erdölsorten hat man auch Fett- und Wachssäuren in Form ihrer Ester, sowie Phenole nachgewiesen. Nach HOLDE und EICKMANN (*Petr.* 2, 1083 [1907]) läßt sich der Vorgang der unter Einschiebung von Sauerstoff und Schwefel in die Ölmolekel, sowie unter Abspaltung von Kohlenstoff und Wasser erfolgenden Asphaltbildung phasenweise beobachten. ENGLER nimmt eine vorgängige Einwirkung des durch den Fäulnisprozeß organischer Materie aus Sulfiden reduzierten oder durch Schwefelbakterien produzierten Schwefels auf die Erdölkohlenwasserstoffe an und ferner eine Autoxydation durch den Luftsauerstoff unter gleichzeitiger Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefels, dem Mengenverhältnis zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und den mehr oder minder günstigen Vorbedingungen einer Autoxydation wechselt die physikalische Beschaffenheit der Bitumina vom dünnflüssigen Erdöl bis zum Pech (Maltha) und schließlich bis zum harten Asphalt.

Alle Erdölsorten enthalten Schwefel, die spezifisch schwereren meistens mehr als die leichteren, die höher siedenden Ameile mehr als die niedriger siedenden. Nach den vorliegenden Analysen schwankt der Schwefelgehalt innerhalb der Grenzen 0,03 und 4,70%; doch sind vermutlich zahlreiche Angaben viel zu hoch. Abgesehen von dem aus manchen Erdölsorten als amorphe graue Substanz sich absetzenden freien Schwefel sind an Schwefelverbindungen im Erdöl aufgefunden worden Schwefelwasserstoff, der sich auch bei der Erdöldestillation aus anderen Schwefelverbindungen bildet, Thiophen und seine Homologen und die von allen anderen bekannten organischen Schwefelverbindungen durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sich scharf unterscheidende Gruppe der Thiophane, $C_nH_{2n}S$, die in ihrer empirischen Zusammensetzung den Hydrothiophenen entsprechen und vermutlich einen Polymethylenring enthalten. MABERY und W. O. QUAYLE (*Am.* 35, 404 [1906]) haben zahlreiche Glieder dieser Gruppe — vom Hexylthiophan, $C_6H_{12}S$, bis zum Octodecylthiophan, $C_{18}H_{36}S$ — in mehr oder minder reinem Zustand aus dem Erdöl erhalten. Ferner werden als im Erdöl vorkommende Schwefelverbindungen genannt Alkylsulfide, Mercaptane, Sulfosäuren, Schwefelsäureester (Ätherschwefelsäuren), Schwefelkohlenstoff; doch bedürfen diese Angaben zum Teil noch genauerer experimenteller Begründung (vgl. *Ch. Ztrbl.* 1899, II, 920; *Ch. Ztg.* 1900, II, 925; *Z. angew. Ch.* 17, 264 [1904]). Ob der im Erdöl enthaltene Schwefel aus Eiweißresten oder aus anorganischen Sulfaten stammt, darüber herrscht noch Meinungsstreit.

Der Stickstoffgehalt des Erdöls soll nach den Angaben zahlreicher, übrigens nicht immer verlässlicher Analytiker innerhalb der Grenzen 0,02 und 2,40% liegen; demnach würden die stickstoffreichsten (californischen) Erdölsorten etwa 20% an Pyridinbasen erhalten. Je mehr die Bitumina der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen sind, umso geringer ist nach PECKHAMS Beobachtungen im allgemeinen ihr Stickstoffgehalt; Asphalt ist stickstoffärmer als Bergteer, dieser ärmer als Erdöl. MABERYS (*J. Ch. I.* 19, 501 [1909]) Angaben über die von ihm aus Erdöl isolierten Basen haben sich als nicht einwandfrei erwiesen. Von anderen Stickstoffverbindungen werden als Bestandteile des Erdöls Ammoniak und Ammoniumsalze, Trimethylamin, Sulfoeyan

genannt. Höchstwahrscheinlich stammt der Stickstoff aus Eiweiß (*Ch. Ztg.* 1903, 711, 1156).

Radium hat man bislang nicht im Erdöl nachzuweisen vermocht, wohl aber Radiumemanation; ferner die Edelgase Argon und Helium (vgl. *Petr.* 2, 712, 849; 3, 66, 235; *Ch. Ztg.* 1904, 1115; 1907, 811; *Ch. Ztrlbl.* 1905, II, 942, 1574; 1907, I, 1219, II, 1353); vgl. ferner *Ch. Ztg.* 1906, 1002; 1910, 931; *Ch. Ztrlbl.* 1908, I, 163; 1911, I, 1527, 1715; *Petr.* 6, 1062.

c) Methoden zur Trennung und Erkennung wesentlicher Bestandteile des Erdöls. Zunächst ist hier die Fraktionierung zu erwähnen, die unter stark vermindertem Druck vorgenommen werden soll, da die nie ganz vermeidbaren Zersetzungs Vorgänge in umso geringerem Maße erfolgen, je niedriger der Druck und damit die Siedetemperatur ist. Ferner wendet man systematisches Schütteln mit *konz.* Schwefelsäure an zur Trennung der ungesättigten aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, also der Alkylene, Acetylene, Terpene, ungesättigten Polynaphthene und Benzolhomologen von den gesättigten Kohlenwasserstoffen, also den Alkanen, Naphthenen und Polynaphthenen. Auch die Bestimmung der Brom- und Jodzahl liefert Anhaltspunkte, und ferner kann man, da die Bromverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erheblich höhere Siedepunkte besitzen als die der gesättigten, durch Fraktionierung des bromierten Gemisches eine gewisse Trennung der beiden Kohlenwasserstoffgruppen erzielen. Auch die Nitrierung — Behandlung mit *konz.* Salpetersäure vom *spez. Gew.* 1,5 bei -10° — soll nach MARCUSSON (*Ch. Ztg.* 1911, 729) gute Dienste leisten. Als andere Reagenzien zur Trennung der ungesättigten von den gesättigten Kohlenwasserstoffen sind Aluminiumchlorid, schweflige Säure, Mercuriacetat und Ozon in Vorschlag gebracht worden (*B.* 39, 2736 [1906]; 40, 4154 [1907]; *Ch. Ztg. Repert.* 1910, 13; TAUSZ, Dissertation, Karlsruhe 1911).

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Behandlung der durch sorgfältige Destillationen vorbereiteten Erdölfractionen mit starker Salpetersäure vom *spez. Gew.* 1,5 bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur quantitativ abscheiden; man erhält feste Mono-, Di- und Trinitroprodukte (Naphtha 11, 414 [1903]; 13, 299 [1905]). Von besonderer Schwierigkeit ist die Trennung der Naphthene von den Alkanen. Man empfiehlt hierfür die Nitrierung der Naphthene durch Erhitzen des Gemisches mit verdünnter Salpetersäure im Druckrohr (*Ch. Ztrlbl.* 1898, I, 926; 1899, I, 966; 1902, I, 564), ferner die Oxydation der Naphthene durch starke Salpetersäure vom *spez. Gew.* 1,4 (vgl. O. ASCHAN, Alicyclische Verbindungen, Braunschweig 1905, 260), die Lösung der Naphthene durch rauchende Schwefelsäure, die aber auch die Alkane angreift, endlich die Dehydrierung der Naphthene zu Benzolkohlenwasserstoffen durch Behandlung mit Schwefel und Identifizierung der Nitroprodukte. Wenn man das von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreite Gemisch der Alkane und Naphthene sorgfältig fraktioniert und dann das *spez. Gew.* und den Brechungsindex der einzelnen Fractionen bestimmt, so kann man aus diesen Konstanten, die zwischen denjenigen der reinen Alkane und der reinen Naphthene liegen, einen Schluß ziehen auf das Mengenverhältnis der beiden Komponenten. Die Elementaranalyse liefert dann noch weitere Anhaltspunkte. Die Trennung der Erdölkomponenten durch partielle Lösung bzw. partielle Fällung hat ebenfalls, wie alle diese Verfahren, Ergebnisse geliefert, die über das Vorwalten dieser oder jener Kohlenwasserstoffgruppe einigermaßen unterrichten. Als Lösungsmittel wird ein gleichteiliges Gemisch von Chloroform und 95%igem Alkohol oder 100%igem Alkohol, oder Amylalkohol als Lösungs- und Äthylalkohol als Fällungsmittel, oder endlich

Tetrachlorkohlenstoff als Lösungs- und Alkohol als Fällungsmittel empfohlen (*Ch. Ztg.* 1902, 1224; 1904, 86; *Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1903, 251; 1904, 9; Naphtha 1903, 351, 394). Schwefelhaltige Verbindungen lassen sich mittels einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid abscheiden. Stickstoffhaltige Basen zieht man durch andauerndes Schütteln des Erdöls mit 10% iger wässriger Salzsäure aus, alkalisiert die abgetrennte salzsaure Lösung und gewinnt durch Ausäthern das zu fraktionierende Basengemisch.

d) Das Verhalten des Erdöls gegen chemische Agenzien.

α) Sauerstoff. Der gewöhnliche früher als Ozonwirkung angesehene Oxydationsvorgang beruht nach neueren Forschungen auf der Entstehung von Moloxyden; die Sauerstoffmolekel, der Akteur O_2 , lagert sich als Ganzes an die Doppelbindung des zu oxydierenden ungesättigten Kohlenwasserstoffs, des Indicators oder Autoxydators A , an unter Bildung von Per- oder Moloxyden, AO_2 ; die Moloxyde können dann Sauerstoff auf einen nicht direkt oxydablen Stoff, den Acceptor B , hälftig übertragen (*B.* 30, 1669, 1897; 31, 3046, 3055; 33, 1090, 1097, 1109; 34, 2933; 36, 2642; 37, 49, 3274; *Ch. Ind.* 1903, 283; *Ch. Ztg.* 1897, 398 und 436). Die gesättigten Kohlenwasserstoffe reagieren mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst träge, bei höherer unter Abspaltung von Wasserstoff; doch kann die Reaktion auch so verlaufen, daß durch Abspaltung von Wasserstoff unter Polymerisierung Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Dieses wirkt dann seinerseits oxydierend, so daß ein inniger Zusammenhang zwischen Autoxydation und Polymerisierung besteht. Derartige Reaktionen spielen nach R. KISSLING'S Untersuchungen z. B. beim Schmiervorgang eine bedeutsame Rolle (*Ch. Ztg.* 1906, 932; 1907, 238; 1908, 938; 1909, 521). Besonders eingehend hat sich auch CHARITSCHKOFF mit der Oxydation von Erdölestillaten beschäftigt (*Petr.* 2, 480, 1032; 5, 1081; 6, 883; *Ch. Ztg.* 1907, 1054; 1909, 136; *Ch. Ztg. Repert.* 1907, 569; 1909, 161; 1911, 535). Das Verhalten des Erdöls dem Ozon gegenüber haben MOLINARI und FENAROLI (*B.* 41, 3704 [1908]) sowie ENGLER und BOBRZYNSKI (Dissertation, Karlsruhe 1910) studiert. In vielen Fällen kann man diese Reaktion zur Bestimmung der Zahl und Lage der Kohlenstoffdoppelbindungen verwerten, da meistens durch Anlagerung einer Ozonmolekel eine Doppelbindung gelöst wird. Zur Unterscheidung aliphatischer und hydroaromatischer Kerndoppelbindungen kann das verschiedene Verhalten der Ozonide gegen Lösungsmittel, wie Chlormethyl, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. dienen; die hydroaromatischen Ozonide scheiden sich als dicke Öle oder gelatinöse Massen ab, die aliphatischen Ozonide bleiben gelöst. Bei der Oxydation der Erdölkohlenwasserstoffe mittels Chromylchlorids hat F. SCHULZ keine wohlcharakterisierten Oxydationsprodukte erhalten können (*Petr.* 6, 189, 1910)).

β) Schwefel. Gegen Schwefel verhalten sich die Erdölkohlenwasserstoffe ähnlich wie gegen Luftsauerstoff (vgl. SPANIER, Dissertation, Karlsruhe 1910, S. 30; *Ch. Ztg.* 1903, 731; 1911, 1098; *Repert.* 1908, 258).

γ) Halogene. Chlor liefert nicht nur Additions-, sondern auch Substitutionsprodukte, während Brom und Jod nur addiert werden. Die Bestimmung der Brom- und Jodzahl kann im Verein mit anderen analytischen Methoden wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution der Erdölkohlenwasserstoffe liefern; doch gehen die Ansichten über den analytischen Wert dieser Reaktionen noch sehr auseinander (*Ch. Ind.* 1905, 26; *Z. angew. Ch.* 1905, 1584; *Petr.* 2, 101, 631, 638, 798).

δ) Schwefelsäure. Je nach der Konzentration der Schwefelsäure und der Höhe der Temperatur erhält man Sulfosäuren, Polymerisations-, Oxydations-, oder endlich bei energischer Einwirkung Spaltungsprodukte der Kohlenwasserstoffe (vgl.

Le Pétrole Roumain, III. Internation. Petrol.-Kongreß, Bukarest 1907). Je höher die Temperatur, je konzentrierter die Säure, je größer die Kohlenwasserstoffmolekel, umso stärker ist im allgemeinen die Einwirkung. Auch die Alkane werden von *konz.*, besonders von anhydridhaltiger Schwefelsäure angegriffen, u. zw. die langkettigen und eine kompliziertere Struktur besitzenden in stärkerem Maße, als die kurzkettigen und normalen (vgl. TH. LEHMANN, Dissertation, Karlsruhe 1897; SENTKE, Diplomarbeit, Karlsruhe 1907; WORSTALL, *Ch. Ztrbl.* 1898, II, 1007, 1899, I, 966; ISTRATI und MICHAILESCU, *Ch. Ztrbl.* 1904, II, 1447). Die Alkylene bilden Alkylschwefelsäuren und Polymerisationsprodukte. Die Naphthene, die bei niedriger Temperatur sehr widerstandsfähig sind, liefern bei Einwirkung erhöhter Temperatur aromatische Mono- und Disulfosäuren. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe geben wasserlösliche Sulfosäuren bei der Behandlung mit anhydridhaltiger Schwefelsäure (*Z. angew. Ch.* 1907, 1763). Weitere Beiträge zur Frage der Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdöldestillate haben geliefert F. SCHULZ und CONDREA (*Petr.* 5, 205, 446, 832, 1242), sowie R. KISSLING (*Ch. Ztg.* 29, 1086 [1905]), der gefunden hat, daß die Bestimmung der Erwärmungszahl, worunter die beim andauernden Schütteln der Erdöle und Erdölprodukte mit Schwefelsäure unter genau festgelegten Bedingungen erfolgende Temperaturerhöhung zu verstehen ist, wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung der Beschaffenheit der betreffenden Produkte liefert.

ε) Salpetersäure. Die Naphthene werden teils in Nitroprodukte, teils in Fettsäuren umgewandelt, je nach ihrer Konstitution und der Einwirkungsart. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden bekanntlich leicht nitriert. Man vgl. die Arbeiten von PONI, MARKOWNIKOFF, FRANCIS und YOUNG, EDELEANU und GANÉ (*Ch. Ztrbl.* 1899, I, 178, 411; 1900, II, 452; 1902, II, 16; 1903, I, 624; *B.* 32, 1445 [1899]; 33 1908 [1900]; *Z. angew. Ch.* 24, 1249 [1911]).

ζ) Formaldehyd. Die Bestimmung der Formolitzahl nach NASTJUKOFF (*Ch. Ztrbl.* 1904, II, 1042) dient zum Nachweis cyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe; Naphthylene, Dihydroterpene, Tetrahydrobenzole, Limonen u. s. w., endlich die aromatischen Kohlenwasserstoffe liefern Formolite (vgl. ferner *Ch. Ztg.* 1912, 1220). NASTJUKOFFS Ansicht, daß die Formolitzahl mit der Viscosität der Erdölprodukte wachse, daß also der Gehalt der Schmieröle an ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen umso größer sei, je viscoser sie sind, wird von MARCUSSEN und CHARITSCHKOFF als irrtümlich bezeichnet. Den Untersuchungsergebnissen dieser beiden Forscher zufolge sind umgekehrt nicht formolitbildende Kohlenwasserstoffe, nämlich die Naphthene, u. zw. hauptsächlich gesättigte Polynaphthene — nicht etwa Alkane und Olefine — die Träger der mit der Viscosität zunehmenden Schmierfähigkeit (vgl. *Petr.* 4, 1176; *Ch. Ztg.* 1911, 729; 1913, 533). Nach neueren Untersuchungen E. SEVERINS besitzt die Formolitreaktion für den Nachweis bestimmter Kohlenwasserstoffreihen nur recht beschränkten Wert; durch eine Modifikation des NASTJUKOFFschen Verfahrens läßt sich wenigstens eine annähernde Bestimmung des Gehalts der Erdöldestillate an aromatischen Kohlenwasserstoffen erzielen, zumal bei gleichzeitiger Anwendung der Pikrinsäuremethode und des Nitrierverfahrens (*Petr.* 6, 2245).

η) Das Verhalten des Erdöls beim Erhitzungsvorgang. Beim Erhitzen erleidet das Erdöl oberhalb einer von seiner Beschaffenheit abhängigen Temperaturgrenze chemische Veränderungen, die sich teils als Spaltungsvorgänge, teils als Wasserstoffwanderung charakterisieren, u. zw. hat man hier die als Crackprozeß bezeichnete Zersetzungsdestillation zu unterscheiden von der pyrogenen Zersetzung. Das Ziel der ersteren ist die Gewinnung flüssiger Destillationsprodukte

während bei der eine weit höhere Temperatur erfordernden pyrogenen Zersetzung gasförmige Kohlenwasserstoffe das Hauptprodukt bilden

Über den Chemismus der Zersetzungsdestillation sei kurz folgendes bemerkt. Da Kohlenwasserstoffe über eine gewisse Anzahl von Kohlenstoffgliedern hinaus beim Erhitzen nicht mehr existenzfähig sind, so muß mit der Länge der Kohlenstoffkette die Beständigkeit der Molekel abnehmen. Ferner zerfallen die ungesättigten offenkettigen und cyclischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Olefine und Terpene, viel leichter als die gesättigten, z. B. Alkane und Naphthene. In der Naphthengruppe läßt sich — im Einklang mit der BAEYERschen Spannungstheorie — der 4-Ring viel leichter durch Einwirkung von Wärme sprengen als der 5- und 6-Ring. Im allgemeinen zerfallen die polymeren cyclischen Kohlenwasserstoffe unter Entstehung gleicher Spaltstücke in die monomolekularen; die großmolekularen Kohlenwasserstoffe liefern 2 oder mehr gleiche, meistens aber ungleiche Spaltstücke, wobei stets eine Wasserstoffwanderung unter Bildung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe erfolgt; so zerfällt z. B. Butan in Äthan und Äthylen. Gewöhnlich entsteht durch Zerfall eines großmolekularen Kohlenwasserstoffs eine größere Zahl gesättigter und ungesättigter Spaltstücke. Bei vorsichtiger Führung des Crackprozesses unter Innehaltung hohen Druckes und mittlerer Temperatur rückt der Spaltungspunkt mehr gegen die Mitte der Molekel, während er bei Einwirkung sehr erhöhter Temperatur und geringen Druckes mehr nach den Endpunkten der Molekel hinrückt. Jedenfalls ist der Crackprozeß ein sehr komplizierter Vorgang, eine Spaltung großmolekularer Alkane und Naphthene, ungesättigter offenkettiger oder cyclischer Kohlenwasserstoffe, ev. auch sauerstoffhaltiger Anteile (Fettsäuren, Wachsester), durch die je nach Beschaffenheit des Rohmaterials und den Zersetzungsbedingungen eine Zu- oder Abnahme der gesättigten und ungesättigten Verbindungen herbeigeführt werden kann. Die Zersetzungsdestillate besitzen infolge ihres höheren Gehalts an — teilweise durch den Zersetzungs Vorgang gebildeten — Naphthenen und an ungesättigten, wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen geringeren Wert als Leuchtstoff im Vergleich mit der durch gewöhnliche Destillation aus dem Erdöl erhaltenen Leuchtölfraction. Für das aus pennsylvanischem Erdöl unter Ausschluß nennenswerter Zersetzung gewonnene Leuchtöl (Salonöl) wurde — nach R. KISSLINGs Methode (*Ch. Ztg.* **29**, 1086 [1905]) — die Erwärmungszahl zu 13,0, für das zum größeren Teil aus Zersetzungsdestillat bestehende, gewöhnliche (raffinierte) Leuchtöl zu durchschnittlich 20,5, für das nämliche Öl im unraffinierten Zustand zu 24,5, endlich für das unraffinierte Zersetzungsdestillat selbst zu weit über 50 bestimmt. Nach den von ENGLER und HALMAI (*B.* **43**, 388 [1910]) bei Überhitzung eines russischen Zylinderöls im Autoklaven erhaltenen Versuchsergebnissen vermag man durch „Druckdestillation“ bei zweckmäßiger Regulierung von Druck und Temperatur hoch siedende Mineralöle ohne nennenswerte Gas- und Kokbildung vollständig in niedriger siedende Kohlenwasserstoffe zu spalten (*C. ENGLER, B.* **30**, 2011 [1897]; ROSNER, Diplomarbeit, Karlsruhe 1905; *Ch. Techn. Z.* **1906**, 66).

Die bei der pyrogenen Zersetzung der großmolekularen Kohlenwasserstoffe bzw. der Erdölprodukte sich abspielenden Vorgänge sind häufig untersucht worden. F. HABER (*J. G.* **1896**, 377) und W. HEMPEL (a. a. O. **1910**, 53) haben nachgewiesen, daß in der Hauptsache Sauerstoffwanderung stattfindet, und daß sich kleinere Bruchstücke mit weniger als 3 Kohlenstoffatomen — vorwiegend Methan, Äthan und Äthylen — abtrennen; die durch Abtrennung der gasförmigen Spaltstücke entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffreste vereinigen sich untereinander zu Komplexen flüssiger Verbindungen (pyrogener Aufbau). Nach ENGLER äußert sich der

Einfluß der 3 Faktoren Temperatur, Druck und Erhitzungsdauer in folgender Weise: Bei mittlerer Temperatur ist die molekulare Spaltung der Gase in Wasserstoff und Kohlenstoff relativ gering; bei höherer Temperatur werden mehr „eingliedrige“ Gase (Wasserstoff und Methan) abgespalten, und der Prozentsatz an im Rückstand hinterbleibendem Kohlenstoff erhöht sich; bei niedriger Temperatur zeigt sich ein Zurücktreten der Wasserstoffbildung und ein Hervortreten der Abspaltung „2gliedriger“ Gase (Äthan, Äthylen u. s. w.). Im letzteren Fall nähert sich die pyrogene Zersetzung ihrem Wesen nach der Zersetzungsdestillation, dem Crackprozeß, der ja eigentlich nur ein besonderer Fall der ersteren ist. Der Druck hat, wie erwähnt, die Wirkung, daß der Zerfallspunkt von den Enden der Kohlenstoffkette nach der Mitte verschoben wird, während bei verlängerter Erhitzungsdauer die Zerfallsreaktion an Umfang wächst. Auch die Elementarzusammensetzung des zu vergasenden Öles ist von Einfluß auf den Verlauf der pyrogenen Zersetzung; höherer Gehalt an Wasserstoff bedingt eine größere Ausbeute an Gas, höherer Sauerstoffgehalt vermindert Leuchtkraft und Heizwert des Gases. Die Struktur der Kohlenwasserstoffe ist, was Menge und Beschaffenheit des entwickelten Gases und des Teeres betrifft, nur auf die des Teeres von größerem Einfluß. Die Bedeutung des Molekulargewichts läßt sich nicht klar erkennen, und das gleiche gilt von der Wirkung der Katalysatoren. Von gasförmigen Beimengungen zeigen Kohlenoxyd und Stickstoff keinen Einfluß; Wasserstoff erhöht die Gasausbeute. Aus der Tatsache, daß Ölgas stets reicher, Ölgasteer ärmer an Wasserstoff ist als das Gasöl selbst, ziehen UBBELOHDE und STÜRMER (Diplomarbeit, Karlsruhe 1911) den Schluß, daß eine vollständige Vergasung ohne Kokbildung unmöglich ist. Je höher die Vergasungstemperatur, umso größer ist die Differenz zwischen dem Wasserstoffgehalt des Gases und dem des Ölgases, umso höher also auch der Prozentsatz an unvergasbarem Kok. Nur durch Innehaltung niedriger Temperatur kann man sich den beiden Zielen, der Gewinnung eines Gases von höchster Heizkraft und weitestgehender Überführung des Gasöls in Gas nähern; doch bildet die mit sinkender Temperatur wachsende Langsamkeit der Vergasung eine Grenze, die auch durch Verwendung katalytisch wirkender Substanzen, z. B. von Eisendrehspänen nur wenig verrückt werden kann.

Was die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch pyrogene Zersetzung betrifft, so hat ROSENFELD (*Ch. Techn. Z.* **27**, 1 [1909]) nachgewiesen, daß die Zusammensetzung des Teeres, der beim Durchleiten von Erdöl durch eine auf Rotglut erhitzte Eisenröhre gewonnen wird, abhängt von der in der Zeiteinheit gewonnenen Tropfenzahl, und daß die Teerausbeute durch Verwendung von Kontaksubstanzen, wie Koks und Kupferspänen, gesteigert wird. Es gelang, aus dem Teer Benzol, Pseudocumol, Mesitylen, Naphthalin, β -Methyl-, Dimethyl- und Trimethylnaphthalin, endlich auch Phenanthren und Anthracen zu gewinnen. In technischer Hinsicht ist das Problem der rentablen Erzeugung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Erdöl bis jetzt nicht befriedigend gelöst; auch der als Nebenprodukt der Ölgasbereitung gewonnene Ölgasteer hat sich bis jetzt anscheinend nicht in rentabler Weise in der angedeuteten Richtung verarbeiten lassen (*Ch. Ztg.* **1902**, 68; *Repert.* **1902**, 317, **1904**, 45; **1910**, 274; *Ch. Ztrbl.* **1904**, II, 271, 746, 830; **1899**, I, 159, II, 118; **1910**, I, 1711).

f) Kurze Charakterisierung der wichtigeren Erdölsorten.

a) Nordamerikanische Erdölsorten. Die auf dem appalachischen Ölgebiet geförderten Sorten bestehen vorwiegend aus Alkanen, C_nH_{2n+2} ; sie sind arm an Naphthenen, aromatischen, terpenartigen Kohlenwasserstoffen, Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, also von vorzüglicher Beschaffenheit. Das

Ohio- (Lima- oder Trenton-Kalkstein-) Erdöl zeichnet sich durch einen hohen Schwefelgehalt aus; es ist ärmer an Alkanen und reicher an wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen als das pennsylvanische. Für die californischen Erdölsorten ist ein hoher Gehalt an Stickstoffbasen charakteristisch; ferner herrschen in ihnen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n} vor, auch ist ihr Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und an asphaltartigen Sauerstoffverbindungen relativ hoch. Das Erdöl von St. Barbara ist reich an sehr viscosen wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen. In den Staaten Texas, Kansas und Illinois werden sehr verschiedenartige Erdölsorten gefördert. Das spezifisch schwere Beaumont-Erdöl (Texas) enthält vorwiegend hochviscose cyclische Kohlenwasserstoffe; es liefert vorzügliche Schmieröle. Die meistens ein *spez. Gew.* von 0,860–0,870 besitzenden Erdölsorten der mittellkontinentalen Ölfelder (Oklahoma, Kansas, Indianerterritorium) sind größtenteils paraffinreich. Die canadischen Erdölsorten sind vielfach arm an Alkanen und reich an Schwefel (*Am. Soc.* 19, 419 [1897]; 22, 253 [1901]; 23, 264 [1902]; 24, 165 [1905]; 27, 415, 1371 [1906]; 28, 404 [1907]).

β) Mittelamerikanische Erdölsorten. Hier sind nur die teils an Benzin, Leuchtöl und Paraffin, teils an Asphalt reichen mexikanischen und die asphaltreichen Erdölsorten Westindiens (Trinidad, Barbados, Cuba u. s. w.) zu nennen.

γ) Südamerikanische Erdölsorten. Die Erdölsorten Perus sind reich an Alkanen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen; die Argentinien sollen vorwiegend aus Naphthenen bestehen.

δ) Russische Erdölsorten. Die noch sehr verbreitete Ansicht, daß die russischen, oder doch die kaukasischen bzw. die dem Bakugebiet angehörnden Erdölsorten zu 80–90% aus Naphthenen beständen, läßt sich in dieser allgemeinen Fassung nicht aufrechterhalten. Das sog. „weiße“ Erdöl von Ssurachany besitzt allerdings einen sehr hohen Gehalt an Naphthenen; dagegen sind die meisten anderen Erdölsorten (Balachany, Ssabuntschi, Romany) und besonders die durch die Namen Bibi-Eibat und Binagady gekennzeichneten verhältnismäßig reich an ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen. Auch die meisten anderen russischen Erdölsorten (Grosny, Swjätöi-Ostrow, Tscheleken, Fergana) enthalten große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, während einige andere (Maikop, Taman) arm daran sind. Fast alle russischen Erdölsorten sind paraffinarm; eine Ausnahme machen die Erdöle von Ssurachany, Grosny, Tscheleken und Fergana.

ε) Erdölsorten der Sunda-Inseln und Britisch-Ostindiens. Die Erdölsorten Sumatras sind meistens reich an niedrig siedenden Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen; die Javas enthalten vorwiegend Naphthene. Das Borneo-Erdöl besteht zu etwa gleichen Teilen aus Alkanen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Erdölsorten Britisch-Ostindiens sollen vorwiegend Alkane enthalten. Die meisten dieser Erdölsorten sind auch sehr reich an Paraffin.

ζ) Erdölsorten Galiziens. Die galizischen Erdöle nehmen im allgemeinen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung eine Mittelstellung ein zwischen den alkanreichen pennsylvanischen und den naphthenreichen russischen Erdölen. Auch aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten manche galizische Erdölsorten in beträchtlicher Menge, dagegen treten Olefine, Acetylenhomologe und Terpene zurück. Die dem ostgalizischen Revier entstammenden Erdölsorten (Boryslaw, Tustanowice u. s. w.) sind häufig sehr paraffinreich, während die westgalizischen vorwiegend arm an Paraffin, aber reich an niedrig siedenden und an asphaltartigen Anteilen sind.

η) Erdölsorten Rumäniens. EDILLIANU (Étude du Pétrole Roumain, Bukarest 1903, 15/16) unterscheidet spezifisch leichtes Erdöl (D 0,770–0,820), das viel Paraffin, aber nur geringe Mengen von Schwefelverbindungen, Asphalt und Harz enthält, spezifisch mittleres Erdöl (D 0,820–0,860), das ebenfalls reich an Paraffin sowie an Schwefelverbindungen, Asphalt und Harz ist, und spezifisch schweres Erdöl (D 0,860–0,930), das paraffinarm ist, aber große Mengen Asphalt und Harz enthält. In allen 3 Ölsorten sind Alkane, Naphthene, aromatische Kohlenwasserstoffe in reichlichen Anteilen vertreten; doch sind kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe in relativ großen Mengen vorhanden, weshalb die Leuchtkraft der gewöhnlichen rumänischen Leuchtöle viel zu wünschen läßt.

θ) Erdölsorten Deutschlands. Das Erdöl von Tegernsee besteht vorwiegend aus Alkanen, enthält aber auch reichliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthensäuren und Phenole. Das Elsässer Springquellenöl ähnelt dem pennsylvanischen Erdöl; es ist reich an Alkanen, arm an Naphthenen. Das Elsässer Schachtöl und das spezifisch leichte Wietzer Erdöl ähneln dagegen dem Baku-Erdöl; sie sind verhältnismäßig reich an Naphthenen. Das spezifisch schwere Wietzer Erdöl enthält sehr viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe (*Petr.* 4, 569 [1909]).

ι) Erdölsorten Japans. Diese lassen sich einteilen in naphthenreiche Sorten und in solche, die große Mengen kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe, auch Glieder der Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} enthalten (*Ch. Ztrbl.* 1900, II, 453; *Petr.* 4, 674, [1909]; 6, 829 [1911]).

IV. Förderung, Lagerung und Transport des Erdöls.

Näher auf die zahlreichen Bohrmethoden einzugehen, unter denen man je nach den örtlichen geologischen Verhältnissen die geeigneten auszuwählen hat, würde zu weit führen. Nur kurz sei erwähnt, daß die ehemalige primitive Schöpfarbeit und der spätere Schachtbetrieb durch die Bohrarbeit, das Bohren von Hand durch die maschinelle Bohrung, endlich die Methode der Trockenbohrung vielfach durch die des Bohrens mit Wasserspülung verdrängt worden ist.

Die Trockenbohrsysteme haben den Nachteil, daß der Bohrschmand, d. h. das vom Gestein abgeriebene Material, im Bohrloch verbleibt, sich verdickt und dem Bohrer ein erhebliches Hindernis bietet, so daß man ihn von Zeit zu Zeit mit dem Bohrlöffel beseitigen muß. Bei der Wasserspülung wird dagegen der Bohrschmand durch den eingepreßten Wasserstrom, der entweder durch das Gestänge zugeführt wird und durch das verrohrte Bohrloch austritt oder den umgekehrten Weg nimmt, stetig mitgerissen, so daß die Bohrschale immer rein bleibt. Die gegen diese Bohrungsart erhobenen Einwände, daß das Spülwasser in die frisch angefahrenen Schichten eindringe, das erbohrte Öl am Austreten hindere und das Erkennen ölführender oder wasserführender Schichten erschwere, haben sich bei eingehenderem Studium des Verfahrens als völlig belanglos erwiesen; insbesondere wird die Erkennung öl- oder wasserführender Schichten nicht erschwert, sondern erleichtert. Dagegen kann allerdings bei der sog. Dickspülung, d. h. bei der Verwendung schlammhaltigen Wassers zur Spülung, ein Verkleben der Poren ölhaltigen Gesteins stattfinden.

Von schwerwiegender Bedeutung ist der Einfluß des Wasserdrucks in den Gebirgsschichten auf die Erdölgewinnung; viele Brunnen im Bakudistrikt, in Galizien, Rumänien und anderen Ländern sind vom Wasser überflutet worden, weil dessen systematische Absperrung unterlassen wurde. Wird das Bohrloch aufgelassen, so ist durch Betonierung und Verschüttung mit dichtem Letten der Wasserzutritt zu den ölführenden Schichten abzusperren. Treten Öl und Wasser zusammen auf, so muß

man letzteres durch andauerndes kräftiges Pumpen zu beseitigen suchen, oder diesen Horizont verlassen.

Läßt der Ölfuß bei einem Bohrloch nach, so wird man auf eine ganze Reihe von Ursachen fahnden müssen; es kommt in Betracht das Nachlassen des Gasdrucks und nach längerer Entnahme die Erschöpfung des Ölvorrats; ferner kann Wasserdruck das Austreten des Öles aus dem Gestein hindern; auch findet manchmal eine „Verschmandung“ des Bohrlochs, eine Verstopfung der Poren oder der ganzen Röhre durch paraffinreiches Öl statt. Die Verschmandung beseitigt man durch neuerliches Ausbohren und Auslöfeln; das Paraffin wird durch Einführung überhitzten Wasserdampfes oder auf elektrischem Wege zum Schmelzen gebracht. Als letzter Versuch zur Vermehrung des Ölfußes ist das „Torpedieren“ zu erwähnen, bei dessen Vornahme eine mit geeignetem Sprengstoff beschickte Blechhülse auf der Sohle des Bohrloches zur Explosion gebracht wird; natürlich kann eine solche Maßregel nur Erfolg haben, wenn einzelne ölführende Spalten nicht bis in die Nähe der Bohrsohle reichen, oder wenn es sich um eine auf andere Weise nicht zu behebende Verstopfung der Gesteinsporen handelt. Das deutsche Berggesetz verbietet übrigens das Torpedieren.

Die Gewinnung des erbohrten Öles gestaltet sich verhältnismäßig einfach, wenn das Erdöl durch im Erdinnern vorhandenen Gasdruck bis an die Oberfläche emporgehoben wird, so daß es von selbst aus dem Bohrloch ausfließt oder gar fontänenartig, u. zw. meistens intermittierend heraussprudelt; man hat Erdölfontänen von 50 m Höhe beobachtet. Bei solchen, nicht selten die ganze Nachbarschaft überflutenden Ölsprudlern lagert sich, wenn das Öl paraffinreich ist, in der kalten Jahreszeit rings um das Bohrloch eine manchmal meterhohe, weiche, salbenartige Masse ab, deren Fortschaffung überaus mühsam und zeitraubend ist. Wenn das Öl nicht oder nicht mehr selbständig dem Bohrloch entströmt, muß man Schöpf- oder Pumpvorrichtungen in Tätigkeit treten lassen. Ist das Öl dick und das Bohrloch weit, so benutzt man 10–12 m lange Schöpflöffel, mit denen man aus einer Tiefe von 300 m 300–400 t Öl täglich zu fördern vermag. Andernfalls kommen Saug- und Druckpumpen zur Anwendung. Neuerdings hat man mit der sog. thermischen Erdölförderung, bei der es sich um ein Anwärmen der Bohrloch-

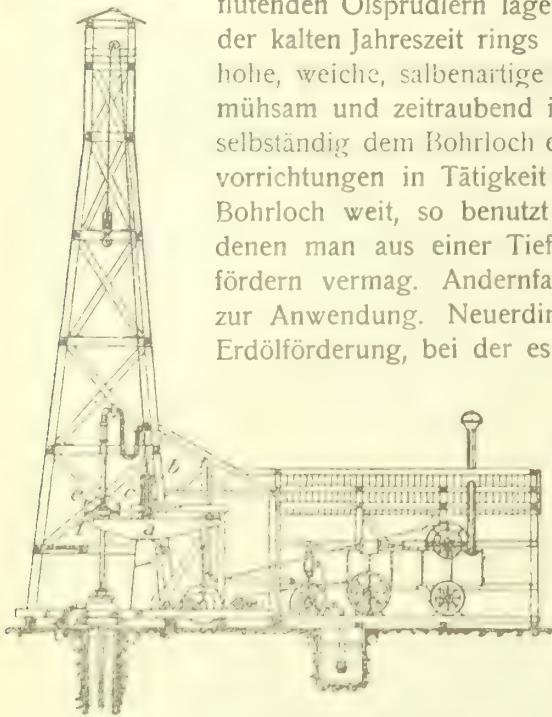


Abb. 255. Maschinelle Bohranlage.

sohle und der Bohrlochwandung handelt, sehr günstige Erfahrungen gemacht; die Anwärmung erfolgt entweder durch heißes Wasser, durch Dampf, auf elektrischem Wege, oder endlich durch Einführung eines Heizkörpers (vgl. *Petr.* 5, 365; 7, 998; 9, 81).

Abb. 255 zeigt eine maschinelle Bohranlage nach RAKV'schem System, u. zw. handelt es sich um stoßendes Bohren mit steifem Gestänge und Wasserspülung.

Das Charakteristische liegt hier in der Befestigung des in Spannschrauben *b* einer Federbatterie *c* gelagerten Bohrschwengels, dessen Lagerung demnach elastisch ist, so daß ein dem steifen Gestänge an sich innewohnender Nachteil beseitigt wird. An das Hohlgestänge, aus dem das Spülwasser ausfließt, schließt sich unten der Bohrmeißel unmittelbar an. Die Nachlaßvorrichtung ermöglicht die Abbohrung um die doppelte Gestängelänge (10 m) ohne Unterbrechung; sie besteht aus einem Klemm-

schlüssel und einer über dem befindlichen Klemmvorrichtung, durch die das Gestänge ohne Unterbrechung des Bohrens nachgelassen werden kann. Die Bewegung ist eine solche, daß sich der Drehpunkt des Bohrschwengels beim Anheben des Gestänges nach dem Kopfende bei dessen Niederfallen nach der Kurbelseite verschiebt; die federnde Lagerung bewirkt die Ausgleichung der plötzlichen Änderung der Kraftwirkung beim Aufheben des Bohrgestänges. Der Bohrmeister fühlt am Krickel, ob der Meißel im richtigen Moment auf die Bohrlochosole aufschlägt und ob die durch das Gestänge nach oben kommende Schwingung mit der nächsten Hubbewegung des Schwengels zusammenfällt; er kann hier nach beurteilen, ob nachzulassen, ob die Tourenzahl zu verändern und welche Spannung den Federn zu geben ist.



Abb. 256. Bohrturmlandschaft in Californien.

Abb. 256 zeigt die Gesamtansicht einer Bohrturmlandschaft in Californien, während Abb. 257 eine Petroleumfontäne veranschaulicht.

Zur Lagerung des Erdöls dienen entweder Erdbassins, Gruben von enormem Umfang und 3–5 m Tiefe, deren vertikale Wandung mit kräftigem, gut verklammertem Pfahlwerk ausgekleidet wird, während die Sohle mit einem Belag von festgestampftem Lehm versehen wird, oder, wenn dem Verlust an niedrig siedenden Anteilen vorgebeugt werden soll, geschlossene, zylindrische Behälter aus Eisenblech, sog. Tanks, denen man nicht selten ein Fassungsvermögen von 10 000 cbm und mehr gibt. Außer den Zu- und Ableitungsröhren ist an diesen eine Einrichtung zum Ablesen des jeweiligen Ölstandes angebracht, u. zw. entweder eine Schwimmapparatur oder ein gegen Zertrümmerung geschütztes, mit Skala versehenes Glasrohr. Ferner muß ein mit verplattiertem Davyschen Sicherheitsdrahtnetz ausgerüstetes Ventilationsrohr vorhanden sein, durch das bei



Abb. 257. Petroleumfontäne.

Abkühlung Luft eingesogen, bei Erwärmung mit Öldampf geschwängerte Luft ausgestoßen wird. Für die Zufuhr und Entnahme des Öles dient ein mittels Windevorrichtung auf- und abwärts bewegbares, mit Doppelgelenk versehenes Rohr, das beim Zupumpen des Öles so gestellt wird, daß seine Mündung sich etwas unterhalb der Oberfläche befindet. Bei der Ölentnahme stellt man es, um Durchschnittsproben zu erhalten, je nach Erfordernis höher und tiefer. In der Ruhe bilden sich nämlich im Tank verschiedene Schichten; zu unterst befindet sich Wasser, darüber eine wasser- und schlammreiche ölarme, hierauf eine schlamm- und ölreiche wasserarme Schicht, und nach oben nimmt der Wasser- und Schlammgehalt immer mehr ab. Die Verarbeitung der unteren wasser- und schlammreichen Schicht allein ist kaum ausführbar, es empfiehlt sich daher, durch geeignetes Verstellen des Gelenkrohrs die Entnahme von Durchschnittsproben zu ermöglichen. Damit durch etwaige undichte Stellen im Tankboden kein Ölverlust verursacht werde, sorgt man dafür, daß sich unter dem Öl stets eine Wasserschicht von einigen Dezimetern Dicke befindet. Durch Hochziehen des Gelenkrohrs kann man sich vor Ölverlusten bei Ventil- und Rohrbrüchen schützen.

Zur Verminderung der Blitzgefahr bringt man auf der Tankdecke einige leitend miteinander verbundene Fangstangen an, deren Höhe gleich dem dritten Teil des Tankdurchmessers sein soll; mittels zweier Kabel von 8–10 mm Durchmesser werden sie an die Wasserleitung oder Gasleitung oder an 2 Erdplatten von je 1 qm Fläche angeschlossen. Zur Abwehr der Feuersgefahr durch Übertragung bringt man Vorrichtungen zum Berieseln der Decke und Wandung mit Wasser an. Ferner umgibt man jeden Tank mit einem Erdwall oder einer Mauer derart, daß beim Auslaufen des gefüllten Behälters die ganze Ölmenge innerhalb der Umwallung Platz findet und so in Brandfällen die von sog. „fließendem Feuer“ drohende Gefahr verringert wird.

Auch für die Lagerung der Erdölfabrikate, des Benzins, Leuchtöls und Schmieröls, benutzt man ähnliche tankartige Behälter, die allerdings meistens beträchtlich kleinere Dimensionen besitzen als die der Aufbewahrung des Erdöls dienenden. Zahlreiche Erfinder haben ihr Interesse der Aufgabe zugewendet, die mit der Lagerung des Benzins und anderen leichtentzündlichen Flüssigkeiten verbundene Feuersgefahr zu verringern (vgl. Feuergefährliche Flüssigkeiten und ihre Lagerung).

Dem Transport des Erdöls und der Erdölfabrikate im Großbetrieb dienen Fässer und Blechgefäße, Kesselwagen, Schiffsbehälter und Rohrleitungen. Der früher fast ausschließlich in Holzfässern erfolgende Transport hat ganz andere Bahnen eingeschlagen, seitdem man sich auch für diese Zwecke der Kesselwagen und der Tankschiffe bedient. Wie es scheint, nimmt aber auch noch heutzutage der Versand des Öles in Holzfässern einen gewaltigen Umfang ein, vermag doch die STANDARD OIL CO. in ihrer Bayonner Faßfabrik täglich 10 000–12 000 Barrels zu fabrizieren. Die fertigen Fässer werden, um sie öldicht zu machen, mit einer dünnen Leimschicht ausgekleidet. In ausgedehntem Maße werden auch gebrauchte Fässer wieder in Benutzung genommen; je nach ihrer Beschaffenheit und Verwendungsart unterwirft man sie einem mehr oder minder ausgiebigen Reinigungsprozeß. Bei der Füllung der Fässer bedient man sich meistens selbsttätig arbeitender Vorrichtungen. Außer den Holzfässern verwendet man auch geschweißte Eisenfässer sowie Kanister (Bidons, Cans, Tins) und Flaschen aus Weißblech. Um Brandfälle bei der Hantierung mit solchen, leichtentzündliche Erdölprodukte enthaltenden Behältnissen zu verhüten, hat man verschiedene Schutzvorrichtungen ersonnen; recht wirksam scheint der von der Fabrik explosionssicherer Gefäße in Salzkotten (Westfalen) fabri-

zierte „Hentze-Schutz“ zu sein, durch den bewirkt wird, daß beim Füllen, wie beim Entleeren die Flüssigkeit und die Gase stets ein die Übertragung einer Entzündung verhinderndes DAVYsches Sicherheitsdrahtnetz passieren müssen. In jedem Fall ist bei der Aufbewahrung und dem Transport von Erdöl und Erdölprodukten der Umstand im Auge zu behalten, daß der flüssigkeitsfreie Raum der Behälter ein explosives Gasgemenge enthalten kann, und ferner, daß nach dem Entleeren der Behälter besondere Vorsicht geboten ist, einmal wegen der Explosionsgefahr und dann wegen des etwaigen Zurückbleibens geringer Mengen entzündlicher Flüssigkeit. Man muß also für völlige Verdrängung des kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemenges und etwaiger Flüssigkeitsreste, die sich nicht selten recht schwierig aus Poren und Ritzen austreiben lassen, Sorge tragen, sei es, daß man für ausreichende Lüfterneuerung Sorge trägt, sei es, daß man die Behälter mit Wasser anfüllt oder gründlich ausdämpft.

Zum Transport des Erdöls und der Erdölprodukte auf der Eisenbahn dienen die sog. Kesselwagen, die mit liegenden Eisenzylindern ausgerüstet sind. Ihre Armatur besteht aus Expansionsdomen, Mannlöchern, Abfüllvorrichtungen u. s. w.; innerhalb des Domes befinden sich die durch den Kessel führende Spindel des Abschlußventils, das den Austritt des Öles in das nach beiden Seiten des Kesselwagens führende Abflußrohr vermittelt. Die beiden Enden des Abflußrohrs sind ebenfalls mit Hähnen versehen. Solcher Wagen sind in den Hauptpetroleumgebieten Tausende im Verkehr, in den Vereinigten Staaten mehr als 20 000, in Rußland über 15 000. Natürlich hat man auch Straßentankwagen zur Verteilung des Leuchtöls an die Händler oder an die Konsumenten gebaut. Auf die dem Seetransport dienenden Schiffsbehälter kann hier nur ganz kurz hingewiesen werden. Anfänglich ging man auf diesem durch Schwierigkeiten mancherlei Art beengten Gebiete nur zaghaft tastend vor; heutzutage durchfurcht eine große Flotte von Tankdampfern und Tankbarken, die von Dampfern geschleppt werden, das Weltmeer. Auch auf allen schiffbaren Flüssen, die Länder mit Erdölproduktion oder großem Petroleumverbrauch durchströmen, verkehren heutzutage Schiffe, die mit Tanks ausgerüstet sind.

Besonderes Interesse besitzt der Transport des Erdöls und seiner Produkte mittels ausgedehnter Rohrleitungen, der berühmten, ursprünglich nur in den Vereinigten Staaten heimischen Pipelines. Die gewaltige Entwicklung, welche die Anlage solcher Leitungen dort genommen hat, wurde in erster Linie dadurch ermöglicht, daß es der amerikanischen Industrie schon frühzeitig gelang, schmiedeeiserne Röhren mit Durchmessern bis zu 8 Zoll herzustellen, die einem Druck von 60 bis 105 *Atm.* widerstehen konnten und mit dicht schließenden Muffen versehen waren. Die geschweißten Röhren sind meistens 18 engl. Fuß lang. Die Ölpumpen müssen sehr kräftig konstruiert sein, da bedeutende Drucke (bis zu mehr als 100 *Atm.*) zu überwinden sind. Man unterscheidet 2 Leitungssysteme, die Sammelleitung, die wie ein Netz jedes bedeutendere Ölfeld überzieht, jedes einzelne Bohrloch erreicht und zu den Reservoirs der Zentralstation führt, und zweitens die Haupt-, Stamm- oder Fernleitung (trunk pipe line), die mit Vorliebe in die Erde oder an Eisenbahndämmen entlang verlegt wird und möglichst geradlinig läuft, ohne Rücksicht auf Hügel, Täler, Flüsse und andere Terrainschwierigkeiten. Die Leistungsfähigkeit einer Leitung wächst proportional der Wurzel aus der fünften Potenz des Rohrdurchmessers; sie wird ferner bedingt durch den Pumpendruck, die Länge der Leitung, die Abweichung von der Horizontalen und den Flüssigkeitsgrad des Erdöls. Die Schwierigkeit, die das Pumpen sehr asphaltreicher, dickflüssiger Öle

verursacht, ist kürzlich durch eine geniale Erfindung ISAACS und BUCKNER SPEADS überwunden worden. Die Innenwand der Röhren wird nämlich mit spiralförmig laufenden Zügen ausgestattet und dem zu pumpenden Öl 10% Wasser zugesetzt; auf diese Weise erteilt man der durchgedrückten Flüssigkeit eine kreisende Bewegung, das Wasser wird an die Rohrwandung gedrängt und so die Reibung außerordentlich vermindert. Damit sich bei Unterbrechung des Pumpens nicht eine längere Ölsäule bilde, verlegt man die Leitung in Wellenform, so daß sich in den Wellentälern das Wasser ansammelt und die Ölsäule unterbricht.

Bezeichnet p den Druckverlust pro 100 Fuß Leitung, d den Rohrdurchmesser, v die Geschwindigkeit in Fuß pro Sekunde, K eine Konstante, so ist der Druckverlust $p = \frac{Kv^2}{d}$. Die Versuche haben nun ergeben, daß bei Anwendung 8zölliger glatter Röhren und reinen Öles $K=70$, bei Anwendung der nämlichen Röhren und einer Mischung von 90% Öl und 10% Wasser $K=41$, bei Anwendung 8zölliger mit Zügen versehener Röhren und der nämlichen Ölwassermischung $K=0,37$ bis 0,49 ist. Man kann verschiedene Ölsorten hintereinander durch die nämliche Rohrleitung pumpen, ohne daß eine merkliche Mischung eintritt: der starke Druck verhindert dieses.

V. Verarbeitung.

Die große Verschiedenheit der zahlreichen Erdölsorten läßt es schon von vornherein nicht zu, von einer bestimmten Verarbeitungsweise des Erdöls zu sprechen. Dazu kommt dann noch, daß die nämliche Erdölsorte in ganz verschiedener Weise verarbeitet werden kann und in Rücksicht auf die Verwertbarkeit der Erdölprodukte oder aus betriebstechnischen Gründen, infolge neuer Erfindungen u. s. w. auch tatsächlich verarbeitet wird. Dieser Sachverhalt läßt es zweckmäßig erscheinen, nicht etwa sämtliche Verarbeitungsmöglichkeiten hier zu besprechen, sondern die gebräuchliche Verarbeitung der wichtigeren Erdölsorten zu schildern und nebenbei auf Varianten dieser Verarbeitungsweisen, auf eigenartige, für besondere Fälle geschaffene Verfahren und auf noch zu erprobende neue Erfindungen kurz hinzuweisen.

1. Die Verarbeitung des pennsylvanischen Erdöls unter Anwendung der diskontinuierlichen Destillation.

a) Mit Zuhilfenahme der Zersetzungsdestillation.

Zunächst wird durch Erwärmen des Öles mittels „indirekten“, d. h. einen geschlossenen Heizkörper passierenden Dampfes die niedrig siedende Fraktion, das Rohbenzin abdestilliert; übrigens kommt dabei gegen das Ende der Operation auch „direkter“, d. h. unmittelbar in das Öl einströmender Dampf zur Verwendung.

Die Apparatur besteht aus einem großen, zylindrischen, unten konisch gestalteten Dosenkessel (stehenden Zylinder) aus Eisenblech, wie ihn Abb. 258 in ihrer einfachsten Form zeigt; er ist ausgerüstet mit einem Füllrohr, einem Ablaufrohr für das von Rohbenzin befreite Erdöl, einem Heizkörper, einem zu einem Schmelzgefäß führenden Rohr zum Ablassen des Wassers, einem vom Dom (Aufsatz des Kessels) zum Kondensator führenden Rohr (Helmrohr), durch das die entwickelten Dämpfe entweichen, einem bei der Füllung des Kessels in Aktion tretenden Überlaufrohr, 2 Sicherheitsventilen für Druck- und Vakuumbildung.

Damit die Verdampfungsfläche relativ groß sei – aus einem großen Anteil mittel- und schwer siedender Anteile soll je ein kleiner, etwa 10–20% betragender Anteil abdestilliert werden – gibt man dem Kessel einen relativ großen Durchmesser (etwa gleich seiner Höhe) und verzichtet auf jede Dephlegmation der entwickelten Dämpfe, denn der dadurch erzielte Vorteil würde zum ertorderlichen Wärmeaufwand in einem sehr ungünstigen Verhältnis stehen; übrigens erlaubt das Destillat meistens eine nochmalige Destillation und eine weitgehende Rektifikation. Es hat sich allerdings als zweckmäßig erwiesen, die entwickelten Dämpfe, bevor sie in den Kondensator einströmen, einen zylindrischen Behälter von nicht zu kleinen Dimensionen durchstreichen zu lassen, um die mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten.

Um zu erreichen, daß die Kühlflächen des mit Wasserkühlung und nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Kondensators hinlänglich groß sei, ohne daß die Dämpfe bzw. das Kondensat einen langen, leicht zu Stauungsvorgängen Anlaß gebenden Weg zurückzulegen brauchen, schaltet man 3 oder mehr Rohre parallel. Zunächst gelangen die Dämpfe in ein wagerecht liegendes Verteilungsrohr, das durch eine Querscheidewand aus verzinnem Kupferdrahtnetz der Länge nach in 2 Hälften geteilt

ist, um eine bessere Verteilung der Flüssigkeit zu erzielen. Aus dem ersten Verteilungsrohr treten die Dämpfe in eine Reihe rechtwinklig von diesem abzweigender, schwach geneigt liegender Parallelrohre, dann wieder in ein Verteilungsrohr und in eine Reihe Parallelrohre von etwas kleinerem Durchmesser und so fort. Wie man sieht, ist in dem Teil des Kondensators, in dem der größte Unterschied zwischen der Temperatur der zu kühlenden Flüssigkeit und derjenigen des Kühlmittels herrscht, und in dem noch vorwiegend Dämpfe und nur wenig Kondensat vorhanden ist, die Kühlfläche am größten; sie wird umso kleiner, je weniger das Kühlmittel eine Wirkung auszuüben braucht. Im Vergleich zum Schlangenkühler hängt also beim Parallelrohrkühler die Größe der Kühlfläche von der Anzahl der Kühlrohre, beim ersteren dagegen von der Länge der Schlange ab.

Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: Schon während der Füllung des Kessels — der ölerfüllte Raum soll sich zum gaserfüllten wie 8:1 verhalten — stellt man indirekten Dampf an. Das Öl wird auf $95-98^{\circ}$ erwärmt; dann stellt man den Dampf ab und läßt nach einstündiger Pause durch Öffnen des Hahnes, der das am tiefsten Punkt des Konus zum Scheidegefäß führende Rohr abschließt, das sich fast stets in mehr oder minder großer Menge unter dem Öl ansammelnde Wasser ab. Dann stellt man wieder indirekten Dampf und im weiteren Verlauf der Destillation zum Abtreiben der zwischen 120 und 150° siedenden Anteile direkten Dampf an. Man pflegt die Destillation zu unterbrechen, sobald das *spez. Gew.* des zuletzt erhaltenen Destillats $0,730-0,735$ beträgt.

Das Rohbenzin, dessen *spez. Gew.* etwa $0,705$ zu betragen pflegt, wird entweder als Halbfabrikat auf den Markt gebracht oder einer Raffination und Rektifikation unterworfen. Ob man erst raffinieren und dann rektifizieren soll, oder ob man besser umgekehrt verfährt, darüber sind die Ansichten verschieden. Ebenso herrscht Meinungsstreit bezüglich der Frage, ob die kontinuierliche Raffination der diskontinuierlichen vorzuziehen sei. Bei ersterer läßt man das Rohbenzin eine Reihe zu einer Batterie vereiniger, mit tönernen Siebböden ausgerüsteter Bleizylinder

durchlaufen, in denen sich als Raffinationsreagens *konz.* Schwefelsäure befindet. An die Säurezylinder schließt sich eine Batterie Eisenzylinder, die mit verdünnter (1 bis 2% *NaOH* enthaltender) Natronlösung beschickt sind. Das Rohbenzin wird aus einem hochgelegenen Behälter der Säurebatterie zugeführt; die Stärke des Benzinzufusses richtet sich nach dem Geruch, den das aus dem letzten „Laugenzylinder“ ausströmende Raffinat besitzt. Von Zeit zu Zeit wird die Stärke der in den einzelnen Zylindern befindlichen Säure und Lauge geprüft durch Bestimmung ihres *spez. Gew.* bzw. durch Titration, damit rechtzeitig das verbrauchte Raffinationsreagens durch frisches ersetzt werde; insbesondere wird dafür gesorgt, daß die letzten Zylinder einer Batterie stets hochgradige Säure bzw. unverbrauchte verdünnte Lauge enthalten; man führt daher die in diesen Zylindern enthaltenen, noch wenig verbrauchten oder noch lange nicht erschöpften Raffinationsreagenzien in die Zylinder über, die neu beschickt werden müssen. In bestimmten Zeitabständen müssen die Zylinder von „Raffinationsschlamm“ gereinigt werden.

Bei der diskontinuierlichen Raffination bedient man sich geschlossener, stehender, am unteren Ende in einem Konusansatz sich fortsetzender Zylinder aus Eisenblech, wie sie Abb. 259 zeigt. Man füllt den mit Bleiblech ausgekleideten Behälter bis zu einer bestimmten Höhe mit Rohbenzin, setzt das Rührwerk in Gang und läßt dann die Säure, deren erforderlichen Prozentsatz man durch Laboratoriums- und Betriebs-

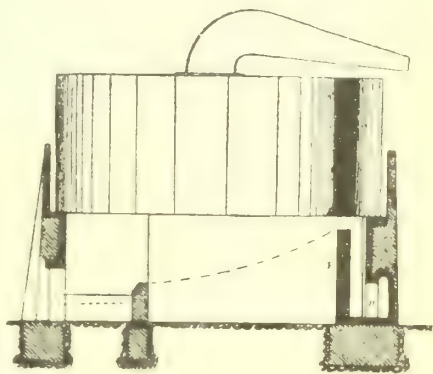


Abb. 258. Rohölblase.
F Feuerbrücke; n Fuchs.

versuche ermittelt, in dünnem Strahl zufließen. Nach einer bestimmten, ebenfalls auf Grund von Betriebsversuchen festgesetzten Rührzeit läßt man die mit den leicht angreifbaren Anteilen des Rohbenzins beladene, braun gefärbte Säure sich absetzen, zieht sie ab, läßt Wasser in feiner, regenartiger Verteilung auf das in Ruhe befindliche Benzin fallen, um die letzten Säureanteile fortzuspülen, bringt nach dem Ablassen des Wassers das Rührwerk wieder in Gang und führt nun verdünnte Natronlauge zur Entsäuerung des Raffinats zu, das nach Entfernung der Lauge noch 1–2mal mit Wasser gewaschen wird. Das durch Absetzenlassen entwässerte, raffinierte Rohbenzin wird hierauf in den Rektifikationsapparat überführt; doch wird, wie erwähnt, häufig auch der umgekehrte Weg eingeschlagen, also erst rektifiziert und dann raffiniert.

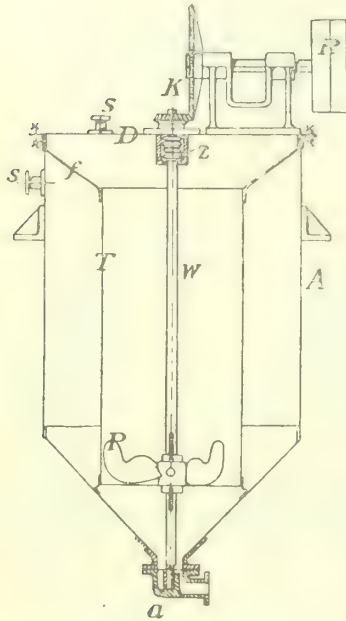


Abb. 259. Benzinraffinator mit Propeller.

A Agitator; T Trommel; P Propeller; W Welle; z Kammlager; K Kegellager; R Riemenscheibe; f Flacheisen; s Stützen für Säurezufluß; a Ablaß; D Deckel.

Zur Rektifikation verwendet man meistens den sog. HECKMANN-Apparat. Der Destillierkessel, aus Stahlblech gefertigt, ist mit einer oder mehreren Dampfheizspiralen, Einströmungsrohr für direkten Dampf sowie den übrigen, oben (S. 648) angegebenen Ausrüstungsteilen versehen. Kupferne Heizspiralen, bei denen sich die Wärmeübertragung wesentlich günstiger gestaltet als bei Eisenspiralen, haben sich nicht bewährt, wenigstens nicht bei der Verarbeitung raffinierten Rohbenzins; sie werden schnell zerstört, da sich auf dem Boden des Kessels stets etwas Wasser befindet, das Natriumsulfat und organischsaure Natriumsalze enthält, so daß trotz sorgfältiger Isolierung ein Eisen- und Kupferelement entsteht. Durch den domartigen Aufsatz gelangen die entwickelten Benzindämpfe in den Rektifikator, der aus Kupferblech hergestellt und mit einer Kieselgurisolierungsschicht umkleidet ist. Innenwandung und Zwischenböden des Rektifikators sind stark verzinkt. Die Einrichtung der Zwischenböden ist im Kapitel Destillation (Bd. III, 732, Abb. 314) besprochen. Die den Rektifikator verlassenden Dämpfe gelangen dann in den Dephlegmator und schließlich in den Kondensator.

Man arbeitet mit dieser Apparatur in folgender Weise: Nachdem der Destillator gefüllt ist, stellt man vorsichtig indirekten Dampf an und versorgt Dephlegmator und Kondensator mit kaltem Wasser. Unter steter Beobachtung des Manometers gibt man allmählich mehr Dampf und regelt die Destillation nach 2 Kriterien, deren eines die Zunahme des *spez. Gew.* des Destillats, deren anderes die in der Zeiteinheit, etwa viertelstündlich, erhaltene Destillationsmenge ist. Im weiteren Verlauf der Destillation muß dann der

Wasserzufluß zum Dephlegmator derart geregelt werden, daß zwischen dem Zuviel an Phlegma und dem Zuviel an Kondensat die richtige Mitte innegehalten wird, eine Aufgabe, die nur auf Grund eingehender Erfahrung zu lösen ist. Gegen Ende der Destillation, nachdem man schon längere Zeit mit einer Wassertemperatur von 100° gearbeitet hat, läßt man das Wasser ganz ablaufen und dephlegmiert mittels Luftkühlung, da andernfalls zuviel Phlegma entsteht und die Destillation zum Stillstand gebracht wird.

Die vom Kondensator zu den Aufnahmebassins führende Rohrleitung ist so angeordnet, daß man durch Umstellung der Hähne, welche die vom Hauptrohr zu den einzelnen Bassins führenden Spezialleitungen abschließen, eine ganze Anzahl von Fraktionen der Reihe nach auffangen kann, z. B.:

1. Gasolin (Petroläther), Grenzen für das *spez. Gew.*: vom Beginn der Destillation bis 0,660;
2. Leichtbenzin, Grenzen: 0,660–0,700;
3. Mittelbenzin, Grenzen: 0,700–0,720;
4. Schwerbenzin, Grenzen: 0,720–0,740;
5. Lackbenzin, Grenzen: 0,740–0,750;
6. Testbenzin, Grenzen: 0,750 bis zum Schluß.

Je nach den von den Verbrauchern gestellten Lieferungsbedingungen erfahren übrigens diese Grenzen mannigfache Verschiebungen. Da man in der letzten Phase der Destillation, wenn das *spez. Gew.* des im gegebenen Zeitpunkt ablaufenden Destillats auf 0,730–0,735 gestiegen ist, zur Erhöhung der Spannkraft der Dämpfe auch direkten Heizdampf in den Kessel einströmen lassen muß, so bringt man zur Abscheidung des mitlaufenden Wassers zwischen dem Ausflußrohr des Kondensators und der zu den Ausnahmebassins führenden Rohrleitung eine Florentiner Flasche an.

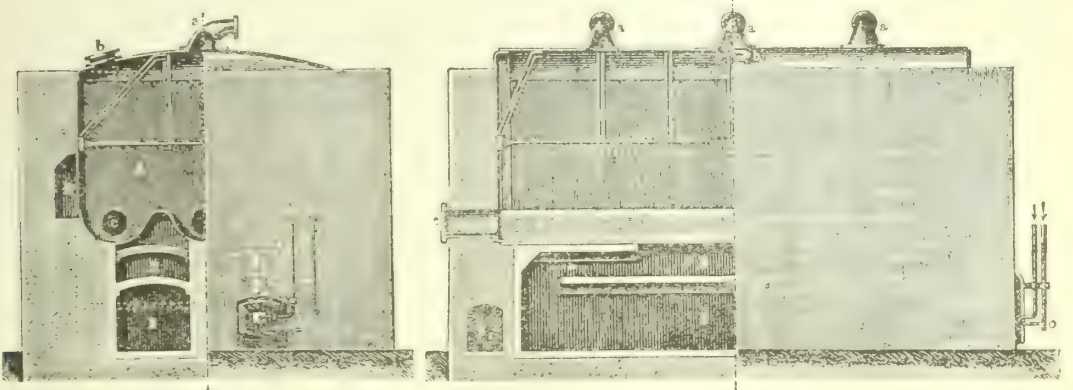


Abb. 260 und 261. Waggonkessel.

Der bei der Benzinrektifikation im Kessel verbleibende Rückstand wird wohl meistens dem auf Leuchtöl zu verarbeitenden Rohmaterial zugesetzt.

Das vom Rohbenzin befreite Erdöl (s. o.) wird in die mit Feuer beheizten sog. Leuchtölkessel übergeführt. Die für diese Zwecke benutzte Apparatur ist so mannigfaltig, daß hier nur einige wenige Kesselformen angeführt werden können.

Die Abb. 260 und 261 stellen die Vorder- und Seitenansicht eines Waggonkessels dar; *a* ist eines der 3 zum Kondensator führenden Helmrohre, *b* das Mannloch, *c* Rohrstutzen zum Ablassen des Destillationsrückstandes, *B* und *B*₁ sind die beiden Feuerungen. Die Heizflamme (bzw. das Heizgas) wird zum Schutz des Kesselbodens zuerst unter feuerfestem Gewölbe hindurchgeführt,

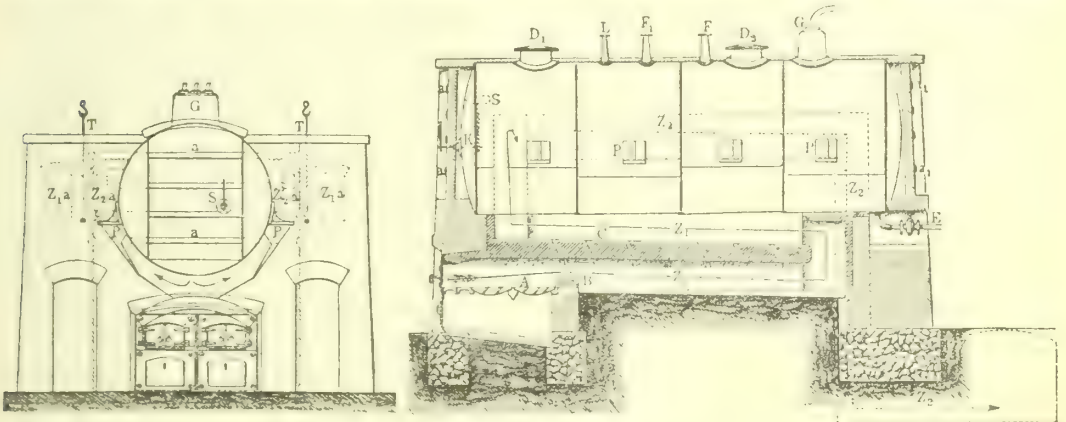


Abb. 262 und 263. Walzenkessel.

wendet sich am Ende des Kessels, dessen Boden hier auch noch mit feuerfesten Steinen verkleidet ist, wieder nach vorn, um dann in die Höhe zu steigen und zu beiden Seiten des Kessels sich zuerst wieder rückwärts, dann abwärts zu wenden und durch den Feuerkanal *B*₁ in den Schornstein zu entweichen. Die Größenverhältnisse solcher Kessel sind beispielsweise: Länge 7 m, Breite 4 m, Höhe 3 m, ganzes Fassungsvermögen 350, nutzbares 300 dz, Blechstärken der Feuerplatten 10–12 mm, der Mantelbleche 8–10 mm.

Einen Walzenkessel mit Unter- und Seitenheizung veranschaulichen die Abb. 262 und 263. Der Kessel ruht auf den Pratzen *P*, *G* ist der die Helmrohre tragende Dom, *F* bezeichnet

die Füllstutzen, *L* die Dampfstutzen, *D* die Mannlöcher. Am vorderen und hinteren Ende liegt der Kessel auf dem Mauerwerk auf; die Heizflamme zieht von *A* über die Feuerbrücke *B* in der Linie *Z*₁ unterhalb des Netzgewölbes *C*, dann oberhalb desselben längs des Kesselbodens hin, diesen bestreichend. Die seitlichen Züge sind durch die Linie *Z*₂ angedeutet; die Heizgase steigen oberhalb des Netzgewölbes an der Vorderseite des Kessels durch Seitenkanäle aufwärts, passieren die längs des Kessels angeordneten Züge *Z*₂ *a* und gelangen dann in den Abzugskanal. Im letzten Drittel der Destillationsperiode wird durch Herablassen des Rauchschiebers *T* die Seitenheizung abgestellt, die Heizgase gelangen dann nicht mehr in die Züge *Z*₂ *a*, sondern treten durch die Züge *Z*₁ *a* in den Abzugskanal. Die Walzenkessel werden teleskopartig, also derart gebaut, daß in der einen Richtung jeder Blechring den nächsten „überlappt“, so daß also der Kessel ganz schwach konisch gestaltet ist. Man darf nun die Heizflamme niemals so führen, daß sie gegen die an den Überlappungsstellen befindlichen Absätze stößt, da sonst ein schnelles Undichtwerden an diesen Stellen zu befürchten ist.

Als dritter Typus sei der durch Abb. 264 und 265 veranschaulichte, nach seinem Konstrukteur benannte POPELKA-Kessel kurz beschrieben. Der eiförmig gestaltete Kessel wird gewöhnlich für ein nutzbares Fassungsvermögen von 1000 hl gebaut; seine Länge beträgt dann 8 m, seine Höhe 5 m und sein größter Durchmesser 3,5–4 m. Das im unteren Teil des Kessels angebrachte geschweißte Flammrohr hat einen Durchmesser von etwa 800 mm. Zur Ermöglichung einer gefahrlosen Ausdehnung beim Erhitzen wird am einen Ende des Flammrohrs ein 1 m langes Wellrohr angeschweißt, das mit der Stirnwand entweder durch Schweißung oder durch Umbördelung und 3fache Nietung verbunden ist. Die Blechstärken betragen gewöhnlich: untere Zarge 14 mm, Zarge im zweiten Zug 12 mm, obere Zargen 10 mm, Flammrohr 14 mm, Boden 15 mm, Dom 10 mm. Der Kessel wird durch 10–12 gußeiserne Pratten gestützt, von denen die vorderen in dem Mauerwerk verankert sind,

während die anderen bewegliche Lager haben. Bezüglich der Zugführung ist zu bemerken, daß die durch ein Netzgewölbe zur Feuerung tretende Luft an den seitlichen Zügen vorgewärmt wird. Die Heizgase treten zunächst in das nietlose, teilweise mit einer Bekleidung von feuerfesten Ziegeln versehene Flammrohr; der zweite Zug läuft in der Höhe des Flammrohrs an beiden Seiten des Kessels entlang, er braucht bis zur Beendigung der Destillation nicht abgesperrt zu werden. Der dritte Zug ist unter den Kesselboden geführt; er dient zur Vorwärmung, während das Flammrohr den weitaus größten Teil der zugeführten Wärme überträgt. Da die Kockablagerung auf dem verhältnismäßig schwach erhitzten Boden stattfindet, das Flammrohr aber, infolge der eiförmigen Ge-

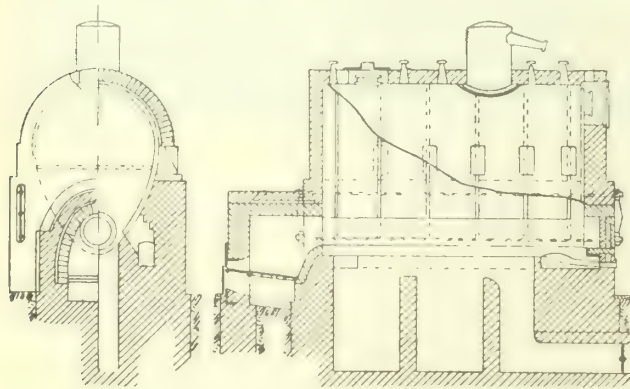


Abb. 264 und 265. POPELKA-Kessel.

stalt des Kessels, bis zum Schluß der Destillation von Öl umgeben ist, auch wenn der als Rückstand hinterbleibende Anteil gering ist, so werden die Kesselwände nur wenig angegriffen.

Zu den im vorstehenden geschilderten 3 Kesseltypen, dem Waggonkessel, dem Walzenkessel und dem POPELKA-Kessel gesellt sich noch der oben erwähnte Dosenkessel, der aber bei der mit Feuerheizung betriebenen Destillation nur selten Anwendung findet, da seine Gestalt eine gleichmäßige Erhitzung der Kesselwandung und eine rationelle Zugführung erschwert. Die in den Vereinigten Staaten früher — vielleicht auch jetzt noch — in Gebrauch stehenden riesigen Dosenkessel, die durch eine größere Anzahl im Kreise angeordneter Feuerungen beheizt wurden und bei denen der Abzugskanal für die Heizgase im Zentrum des Kessels lag, werden wegen der mit ihnen verbundenen Betriebsgefahren von der modernen Technik perhorresziert.

Der Destillationsbetrieb gestaltet sich nun folgendermaßen. Nachdem der Kesselinhalt auf ca. 100° angewärmt ist, prüft man zunächst durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes, der das unten am hinteren Ende des Kessels angebrachte, ins Freie führende Ablaufrohr abschließt, ob sich unter dem Öl Wasser abgesetzt hat, das gegebenenfalls behutsam abgelassen wird. Dann wird zur Einleitung der Destillation das Feuer allmählich verstärkt. Bemerkt sei noch, daß der an den Kessel angeschlossene Kondensator (Schlangen- oder Parallelrohrkühler) in einem dem Kesselraum benachbarten, durch eine Brandmauer von ihm getrennten Raume aufgestellt wird. Das Kondensat fließt in einen sog. Verteilerkasten, der mit einem leicht abnehmbaren,

geteilten Deckel und einem Dunstrohr zur Abführung der Destillationsgase ins Freie versehen ist und eine Anzahl Stutzen trägt, die durch Rohrleitungen mit den die verschiedenen Fraktionen aufnehmenden Bassins verbunden sind.

Das im Beginn der Destillation erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch wird gesondert aufgefangen und dem Rohbenzin zugesetzt. Das innerhalb der *spez. Gew.* 0,730 und 0,810 Überdestillierende gilt gemeinhin als Leuchtölfraction; indessen zeigen die Arbeitsweisen der verschiedenen Raffinerien in dieser Hinsicht mannigfache Abweichungen voneinander. Man pflegt häufig 2 Leuchtölsorten von ungleichem Wert herzustellen, eine wertvollere, die sog. „Herzprodukte“ enthaltende, etwa innerhalb der Grenzen 0,770 und 0,800 *spez. Gew.* liegende, und eine minder wertvolle, deren Hauptbestandteil die durch Zersetzungsdestillation gewonnene Leuchtölfraction bildet. Man fängt also getrennt auf die Fraktion 0,730—0,770 und die Fraktion 0,770—0,800, läßt die Fraktion 0,800—0,810 zur ersten laufen und verringert dann die Wärmezufuhr, „läßt das Feuer sacken“. Nun folgt die Zersetzungsdestillation, deren Wesen darin besteht, daß der weitaus größte Teil der zugeführten Wärme zur Spaltung der Kohlenwasserstoffe verbraucht wird.

Das Verfahren der Zersetzungsdestillation, durch die ein Teil der weder als Leuchtöl, noch als Schmieröl verwendbaren, schwer verwertbaren sog. Mittelöle nutzbar gemacht, aber auch ein Teil der Schmieröle zerstört wird, verdankt einem Zufall seine Erfindung. Man hatte nämlich einen im vollen Betriebe befindlichen Destillationskessel längere Zeit ohne Aufsicht gelassen; als nun der Destillateur zurückkehrte, nahm er wahr, daß ein dünner Strahl spezifisch leichten Öles in die Vorlage rann; die zur Klarlegung dieses zunächst rätselhaft erscheinenden Vorganges angestellten Versuche führten dann auf die richtige Spur. Die durch eine langsam verlaufende Zersetzung (Spaltung) hoch siedender, also großmolekularer Kohlenwasserstoffe entstandenen niedriger siedenden Anteile besitzen genügende Spannkraft, um den Kessel zu verlassen, die höher siedenden fließen unausgesetzt wieder zurück. Diese Destillationsweise liefert zwar in der Zeiteinheit nur geringe Ausbeute, aber das so gewonnene Destillat läßt sich ohne Schwierigkeit in eine leicht verkäufliche Handelsware überführen. Während bei der gewöhnlichen Destillationsart, bei der die zugeführte Wärme zum weitaus größten Teil zur Verdampfung, zur Überführung der Kohlenwasserstoffe aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand verbraucht wird, das *spez. Gew.* des Destillats stetig ansteigt, soll bei der Zersetzungsdestillation das *spez. Gew.* des Destillats konstant bleiben. KISSLING (Festschrift f. d. III. Internationalen Petroleumkongreß 1907, 100) beobachtete bei der Destillation eines pennsylvanischen Erdöls in der ersten Periode ein Ansteigen der Temperatur von 150 auf 344°, des *spez. Gew.* von 0,730 auf 0,807, in der zweiten (Zersetzungs-) Periode ein Ansteigen der Temperatur von 344 auf 390°, während das *spez. Gew.* innerhalb der Grenzen 0,800 und 0,808 schwankte. Da die offenkettigen Kohlenwasserstoffe weniger stabil sind als die cyclischen, so bildet das pennsylvanische Erdöl ein viel günstigeres Material für die Anwendung der Zersetzungsdestillation als beispielsweise die galizischen und rumänischen Öle, vor allem aber die an Naphthenen reichen Erdölsorten des Bakudistrikts. Näheres über den Chemismus der Zersetzungsdestillation findet man S. 640.

Übrigens liegen trotz des engen Spielraums von 8 Stellen der dritten Dezimale (0,800—0,808), innerhalb dessen das *spez. Gew.* des Zersetzungsdestillats während des ganzen, 30—40 Stunden in Anspruch nehmenden Verlaufs der Destillation schwankt, die Siedegrenzen des Destillats doch recht weit auseinander, wie folgende Zahlen erkennen lassen:

Beginn des Siedens bei Grad	Es destillieren Vol.-% bis						Der Destillationsrest beträgt Vol.-%	Gasverlust Vol.-%	Summe Vol.-%
	100°	150°	200°	250°	300°	320°			
40	0,9	6,7	8,0	10,8	21,1	17,0	30,6	ca. 4,0	99,1
Spez. Gew.	—	—	0,765	0,794	0,817	0,829	0,842	—	—

Man vereinigt also, wie nochmals bemerkt werden mag, das die vierte Fraktion bildende Zersetzungsdestillat mit der ersten und dritten Fraktion und bringt dieses Gemisch nach dem Abblasen niedrig siedender Anteile und nach erfolgter Raffination als das gewöhnliche Leuchtöl in den Handel, während die zweite Fraktion nach gleicher Behandlung das mit vielen Phantasienamen belegte „Salonöl“ liefert. Das Abblasen der niedrig siedenden Anteile — „auf Test bringen“ — wird in

großen stehenden, mit konusartiger Verjüngung versehenen Zylindern durch Einführung eines kräftigen Wasserdampfstromes vorgenommen. Das sich besonders im Beginn der Erhitzung massenhaft unter dem Öl ansammelnde Kondenswasser wird von Zeit zu Zeit durch einen an der Spitze des Konus befindlichen Hahn abgelassen. Der abgeblasene niedrig siedende Anteil wird nach Passierung eines Kondensators aufgefangen und dem Rohbenzin zugesetzt. In gewissen Zeitabständen entnimmt man dem Inhalt des Zylinders („Abblasers“) eine Probe und ermittelt deren Flammpunkt („Test“). Sobald das Leuchtöl in dieser Hinsicht der Vorschrift genügt, sobald also, wie der Ausdruck lautet, „das Öl Test hat“, wird der Dampf abgestellt und mittels einer Brausevorrichtung kaltes Wasser auf das Öl gesprüht, das sich dadurch ziemlich bald auf die für den Raffinationsprozeß erforderliche niedrige Tem-

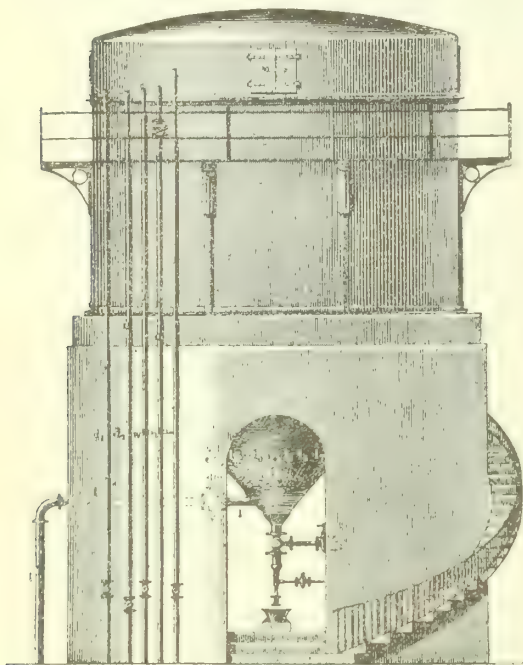


Abb. 266. Agitator (Rührständer).

peratur abkühlt. Da das Wasser schnell durch das spezifisch viel leichtere Öl hindurchfällt, so kann man es unbedenklich kontinuierlich abfließen lassen; doch pflegt man vorsichtshalber eine große Florentiner Flasche vorzuschalten, in der sich das etwa mitgerissene Öl vom Wasser trennt.

Nach genügender Abkühlung wird das Öl in den als Agitator oder „Rührständer“ bezeichneten Behälter gepumpt, in dem die Raffination erfolgt. Aussehen und Einrichtung eines solchen „Rührständers“ zeigt Abb. 266.

Von diesen aus Mantelblech hergestellten, inwendig mit Blei verkleideten zylindrischen Behältern findet man in jeder Raffinerie zahlreiche Exemplare in den verschiedensten Größenverhältnissen, kleine Proberührständer von 50 - 100 kg Inhalt und Riesenagitatoren, die 40 000 - 50 000 kg Öl aufnehmen können. Bei der Auskleidung solcher großen Behälter mit Bleiblech muß man dem Umstand Rechnung tragen, daß, wie man in der Technik sagt, „das Blei sich nicht selbst zu tragen vermag“, daß also wegen der geringen Zugfestigkeit und des hohen spez. Gew. dieses Metalls größere Bleiplatten leicht reißen. Man muß also das Bleikleid aus kleineren Platten zusammenlöten und diesen in geringen Abständen ringförmige Stützpunkte bieten; dabei ist aber Sorge zu tragen, daß keine horizontalen Absätze vorhanden sind, auf denen die bei der Behandlung des Öles mit Schwefelsäure entstehenden

harzartigen Stoffe (Saureharze) sich festsetzen können. Ferner ist peinlich darauf zu achten, daß undichte Stellen im Bleikleid sofort repariert werden, da sonst leicht die schwarzgefärbte Säure (Harzsäure) zwischen Bleimantel und Außenwandung tritt und Gelegenheit findet, da sie beim Waschen des Öles nicht neutralisiert und entfernt wird, einerseits das Eisen anzugreifen, andererseits das raffinierte Öl zu verunreinigen. Man bringt daher am untersten Teil des äußeren Blechmantels kleine mit Ablaufrohren versehene Löcher an; tropft aus diesen Röhren Öl, so ist das ein Zeichen für die Undichtigkeit des Bleimantels. Der Raffinationsbehälter ist ferner ausgerüstet mit einem im tiefsten Punkt des Konus mündenden Rohr / für die das Mischen des Öles mit den Raffinationsreagenzien bewirkende Preßluft, die man auch wohl durch einen Verteiler (Spinne 4 bis 4₁) austreten läßt, einem Füllrohr für die Zuführung des zu raffinierenden Öles, 2 Röhren für den Säure- und Laugezufluß, einer über der Oberfläche des Öles befindlichen brausartig wirkenden Besprengungsapparatur für Wasser, einem an der Spitze des Konus befindlichen Ablaßstutzen zum Abziehen der Raffinationsreagenzien, endlich einem seitlich etwas oberhalb der Spitze des Konus abzweigenden Rohr zum Ablassen des raffinierten Öles.

Der Raffinationsbetrieb gestaltet sich folgendermaßen: Man bringt das Öl mittels der Preßluft in heftige Wallung und läßt dann die Säure in dünnem Strahl zufließen. Meistens läßt man, um eine energischere Wirkung der „Hauptsäure“ zu erzielen, eine das Öl völlig entwässernde „Vorsäuerung“ vorhergehen und eine die Abscheidung der im Öl noch schwebenden Säureharzteilechen befördernde „Nachsäuerung“ folgen. Gegen Ende des Säuerungs Vorganges entnimmt man dem Inhalt des Behälters eine größere Probe mittels eines mit engem graduieren Fortsatz versehenen Glaszylinders (Abb. 267) und überzeugt sich durch Messung des Volums der im graduieren Teil sich sammelnden „Harzsäure“ und Vergleichung mit dem Volum der Probe, ob die Säure sich mit dem Öl gleichmäßig gemischt hat. Die Menge der zur Raffination erforderlichen Säure schwankt zwischen 2 und 3 %, das „Salonöl“ bedarf eines geringeren, das gewöhnliche Leuchtöl eines größeren Prozentsatzes. Die Einwirkungsdauer („Rührzeit“) beträgt selten mehr, meistens weniger als eine Stunde. Nach Abstellung der Preßluft wird die sich rasch absetzende Harzsäure behutsam und möglichst vollständig abgelassen; je reinlicher die Scheidung zwischen Säure und Raffinat, desto besser das Raffinat. Dann wird, immer unter Benutzung der Preßluft als Mischungsmittel, mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und hierauf mehrmals mit Wasser gewaschen. Nachdem man sich davon überzeugt hat, daß das Waschwasser neutral oder nur noch ganz schwach alkalisch reagiert, trennt man es möglichst vollständig vom Öl und führt dieses entweder in Klärbassins über oder läßt es noch Filterpressen passieren, die mit Bleicherde (Aluminium-Magnesiumhydrosilicat Floridin u. s. w.) beschickt sind. Das zum Versand gebrachte Öl muß völlig klar (blank) sein.



Abb. 267
Probennahmer

Im Destillationsbetrieb, dessen Schilderung durch die Beschreibung der Raffination der Leuchtöle unterbrochen worden ist, folgt unmittelbar auf die Gewinnung der vierten Fraktion, des Zersetzungsdestillats, das unter Mitwirkung überhitzten Wasserdampfes erfolgende Übertreiben der als „Paraffinmasse“ bezeichneten fünften und letzten Fraktion. Man verstärkt also das während der Zersetzungsdestillation sehr schwach gehaltene Feuer erheblich und läßt, um weitere Zersetzung möglichst zu vermeiden, gleichzeitig überhitzten Wasserdampf Zutreten; es wird dann in starkem Strome ein Destillat erhalten, das bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Bemerkt sei noch, daß man gegen Ende der Destillation nach Schwächung des Feuers („Sackenlassen des Kessels“) sich davon überzeugen muß, ob noch genügend Öl (Rückstand) im Kessel ist, da andernfalls der Kesselboden stark angegriffen würde; man führt durch ein eigens für diesen Zweck an der Kesseldecke angebrachtes „Meßrohr“ einen graduieren Eisenstab bis auf den Kesselboden und erkennt dann an der Benetzungshöhe den Ölstand im Kessel.

Der Rückstand wird nach genügender Abkühlung abgelassen und in kleinen sehr widerstandsfähigen Kesseln (Abb. 268) ohne Mithilfe von überhitztem Dampf ebenfalls einer destruktiven Destillation unterworfen, die sich allerdings von der oben geschilderten Zersetzungsdestillation dadurch wesentlich unterscheidet, daß man verhältnismäßig schnell destilliert, wobei das *spez. Gew.* des Destillats ansteigt; man nimmt die Zersetzung gleichsam in Kauf für den Vorteil, ein relativ helles Destillat zu erhalten, das sich auf Schmieröl und Paraffin verarbeiten läßt. Zu Beginn der Destillation, die zur Vermeidung von Zersetzungs Vorgängen ziemlich schnell betrieben werden soll, bei der andererseits aber auch die bei zu starker Wärmezufuhr naheliegende Gefahr des Übersteigens des Kesselinhalts zu berücksichtigen ist, wird zunächst eine 2–3% betragende Fraktion dünnflüssigen Öles gesondert aufgefangen; dann scheidet man die Hauptmenge des Destillats in 2 Fraktionen, deren eine auf dünnflüssigeres, deren andere auf dickflüssigeres Lagerschmieröl verarbeitet wird.

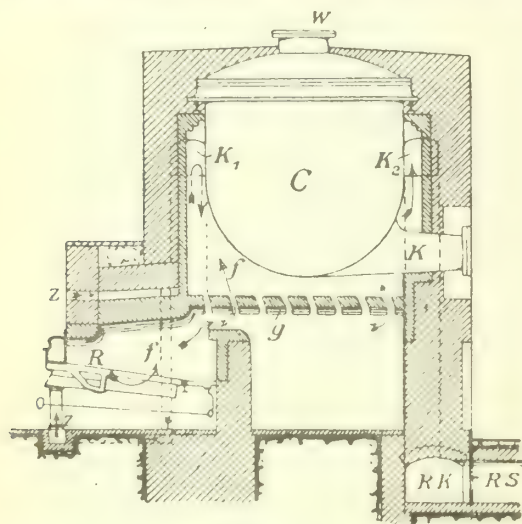


Abb. 268. Stehender gußeiserner Rückstandkessel mit Vorfeuerung.

f Weg der Feuergase; *K*, *K*₁ Rauchkanäle, *RK* Hauptrauchkanäle; *RS* Hauptrauchschieber; *I* Lufteintritt zur Feuerung; *g* Schlitzgewölbe; *K* Koksstutzen; *R* Rost.

Gegen Schluß der Destillation, wenn das Destillat dunkler wird und eine klebrige Beschaffenheit anzunehmen beginnt, fängt man noch eine vierte, etwa 10% betragende Fraktion auf, die dem Erdölteer wieder zugesetzt wird. Sobald das Destillat stark klebrig wird, entfernt man das Feuer und schickt durch die Kondensatorschlange während einer halben Stunde einen kräftigen Dampfstrom, um das in der Schlange sich festsetzende „Erdölpech“ zum Schmelzen und Ausfließen zu bringen. Wegen des relativ hohen Paraffingehalts des Destillats wird das Kühlwasser gleich zu Beginn der Destillation auf ca. 40° angewärmt; man führt dann so viel Frischwasser zu, daß die Temperatur des ablaufenden Wassers nicht über 60° steigt. Der Betrieb wird zweckmäßig so eingerichtet, daß die frühmorgens

beginnende Destillation abends zu Ende geführt werden kann, man läßt dann den Kessel über Nacht abkühlen, nimmt anderen Morgens den Mannlochdeckel ab, stemmt nach 1–2 Tagen den kokartigen Rückstand von der Wandung los und läßt nach der Reinigung des Kessels dessen Boden durch einen Kesselschmied untersuchen, da bei dieser Arbeitsweise ein häufiger Ersatz der durch den Glühprozeß angegriffenen Bodenplatte erforderlich wird.

Mit dieser Destillation ist die direkte Gewinnung von Destillaten aus dem Erdöl beendet; man hat also das Rohmaterial zerlegt in Rohbenzin, Leuchtölfractionen, Paraffinmasse, Schmierölfractionen und Kok. Es folgt nun die

Verarbeitung der Paraffinmasse und der Schmierölfractionen auf Schmieröl und Paraffin.

Zunächst werden diese Destillate einem Abblaseprozeß unterworfen. Man erhitzt sie in einem Destillierkessel und führt, sobald die Temperatur auf etwa 110° gestiegen ist, überhitzten Wasserdampf von etwa 300° ein. Man verstärkt nun den

Dampfstrom allmählich, bis das Destillat zu gleichen Raumteilen aus Wasser und Öl besteht, und reguliert dann im weiteren Verlauf der Destillation Feuer und Dampfstrom so, daß in der Zeiteinheit stets eine bestimmte Menge Destillat erhalten wird, also z. B. bei 10 t Kesselinhalt viertelstündlich 20 l Destillat, nämlich 10 l Öl und 10 l Wasser. Die Dauer des Abblasens richtet sich nach der Zunahme des *spez. Gew.* des Destillationsrückstandes (Konzentrats), sofern nicht von vornherein eine bestimmte Zeit festgesetzt wird.

Die Raffination der abgeblasenen Öle (Konzentrate) wird in ähnlicher Weise, wie die der Leuchtölfractionen, jedoch bei höherer Temperatur (30–40°) vorgenommen. Der Prozentsatz an Schwefelsäure von 93–94% Monohydrat beträgt 5–8%, u. zw. 1% Vorsäure und 4–7% Hauptsäure. Das gesäuerte Öl läßt man, nachdem sich die Hauptmenge der Harzsäure abgesetzt hat, in einen flachen verbleiten Kasten laufen, in dem es 24–48 Stunden verbleibt, damit sich die noch im Öl suspendierten Säureharzteilchen zu Boden setzen. Man pumpt das Öl dann wieder in einen Rührständer und entsäuert es mit 25% heißer Natronlauge von 1,5% Natriumhydroxydgehalt, u. zw. am besten wohl in 2 Portionen. Nach dem Ablassen der Natronlauge wäscht man das Öl mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Sowohl die raffinierte Paraffinmasse, wie die raffinierten Schmierölfractionen werden dann dem Entparaffinierungsprozeß unterworfen. Da über diesen und Paraffinerzeugung gelegentlich der Schilderung der Verarbeitung des Braunkohlenteers bereits berichtet ist (Bd. III, 17), so mag es genügen, hier nur kurz die Hauptphasen dieser Fabrikationsverfahren zu beschreiben und das für die Behandlung der Erdölprodukte Eigentümliche hervorzuheben. In welchem Mischungsverhältnis man die einzelnen Fractionen der raffinierten Schmierölestillate der Entparaffinierung unterwirft — auch die Paraffinmasse pflegt man in mehreren Fractionen aufzufangen — darüber lassen sich allgemeine Angaben nicht wohl machen; das hängt in erster Linie von der Verwertungsmöglichkeit der verschiedenen Fabrikate ab.

a) Die Entparaffinierung. Die Entparaffinierung der aus pennsylvanischen und anderen paraffinreichen Erdölsorten hergestellten Lagerschmieröle ist nicht nur deshalb geboten, weil durch sie erhebliche Mengen wertvollen Paraffins gewonnen werden, sondern sie muß auch aus dem Grunde vorgenommen werden, weil die Technik paraffinreiche Lagerschmieröle — bei Zylinderölen liegt der Fall anders — nicht gebrauchen kann. Dagegen ist die Entparaffinierung des Leuchtölestillats unrentabel; denn man würde aus ihm nur kleine Mengen geringwertigen Weichparaffins abscheiden können. Die Entparaffinierung der Mittelöle und Lagerschmieröle gestaltet sich deshalb sehr umständlich, weil zwischen den bei gewöhnlicher Temperatur festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen sowohl in chemischer, wie in physikalischer Beziehung große Ähnlichkeit besteht. Um zu einem einigermaßen befriedigenden Ergebnis zu gelangen, muß man daher das Trennungsverfahren wiederholt und unter verschiedenen Bedingungen anwenden, u. zw. wird die erste, als Entparaffinierung zu bezeichnende Scheidung, bei der also das entparaffinierte Öl als Hauptprodukt anzusehen ist, durch Einwirkung niederer, –5 bis –10% betragender Temperaturen erzielt, während man bei den folgenden, als Paraffinfabrikation zu bezeichnenden Phasen schwach erhöhte Temperatur zur Anwendung bringt.

Man führt zunächst die bei gewöhnlicher Temperatur starren, daher schwach angewärmten, zu entparaffinierenden Öle in eiserne Kühlzellen, die zu einer Batterie vereinigt werden. In diesen, übrigens sehr verschieden gestalteten Kühlzellen, in denen

sich das abzukühlende Öl zwischen 2 Schichten der Kühlflüssigkeit befindet, zirkuliert entweder kaltes Brunnenwasser als Vorkühlmittel oder Salzlauge (mit etwas Soda versetzte Chlornatriumlösung), die auf -5 bis -10° mittels Eismaschinen abgekühlt wird. Sobald eine der zahlreichen Kühlzellen mit dem paraffinhaltigen warmen Öl gefüllt ist, läßt man das Brunnenwasser durch die die Ölzelle begrenzenden Behälter laufen; ist das Öl auf etwa 20° abgekühlt, so ersetzt man das Brunnenwasser durch die Salzlauge. Je nach der Beschaffenheit des Öles, seiner Viscosität und seinem Paraffingehalt kühlt man auf Temperaturen von $10-12^{\circ}$, $5-7^{\circ}$ oder, wenn es sich um dünnflüssige, vorwiegend Weichparaffin enthaltende Öle handelt, von 0° ab. Wollte man auch die viscoseren, an Hartparaffin reichen Öle so stark abkühlen, so würde man sie wegen ihrer steifen Beschaffenheit nicht weiter verarbeiten können. Da die Abkühlung langsam vonstatten geht — sie nimmt 5–10 Tage in Anspruch, u. zw. soll sie langsam erfolgen, damit sich große Paraffinkristalle bilden, die eine leichte Filtrierbarkeit des Breies gewährleisten —, so muß man eine große Anzahl von Kühlzellen zur Verfügung haben. Man kühlt dann in systematischem Gange, Bassin nach Bassin, so daß ein kontinuierlicher Betrieb geschaffen wird. Jedes Kühlbassin ist — abgesehen von dem Einlaufrohr für das zu kühlende und dem Absaugerohr für das gekühlte Öl — mit Rohrleitungen für den Zu-, Dauer- und Ablauf von Brunnenwasser und Salzlauge versehen, so daß im Betrieb eine große Anzahl von Hähnen zu überwachen ist. Man pflegt daher auch hier ein Kontrollbuch zu führen, in dem jede Hahnumstellung verzeichnet wird, so daß man sich jederzeit bezüglich der vorschriftsmäßigen Führung des Betriebs unterrichten kann. Die Bemühungen, das Abkühlungsverfahren automatisch zu gestalten und im Interesse einer weitgehenden Ausnutzung der zugeführten Kälte dem Gegenstromprinzip noch mehr Geltung zu verschaffen, scheinen bisher nicht von Erfolg gekrönt worden zu sein; die Forderung, das paraffinhaltige Öl ganz allmählich und im Zustande der Ruhe abzukühlen, verträgt sich schlecht mit dem automatischen Betrieb. Die genügend abgekühlte Paraffinmasse wird durch Stampfarbeit in Breiform gebracht, mittels einer kräftigen Plungerpumpe angesogen und in vielkammerigen Filterpressen durch Baumwollstoff (Stouts) gedrückt. Durch den Filterstoff läuft ein Öl, dessen Paraffingehalt sich nach der Temperatur des Raumes richtet, in dem die Filterpressen sich befinden; beträgt die Raumtemperatur 0° , so besitzt — nach der landläufigen Methode geprüft — auch das Öl einen Erstarrungspunkt von 0° . Das entparaffinierte Öl wird entweder nochmals durch Abblasen von niedrig siedenden Anteilen befreit und dann nochmals raffiniert, oder es bildet nach erfolgter Klärung ein verkaufsfähiges Erzeugnis. Der Filterpressenrückstand gelangt als Rohmaterial für die Paraffinfabrikation zu weiterer Verarbeitung.

β) Die Paraffinfabrikation. Der Filterpressenrückstand wird auf mit Siebboden und Ablauf versehene Pfannen gebracht und einige Zeit — je nach seiner Konsistenz 8–24 Stunden — einer Raumtemperatur von $27-30^{\circ}$ ausgesetzt, damit das anhängende, mit Weichparaffin gesättigte Öl abfließe. Man bezeichnet diesen Vorgang als Trockenschwitzverfahren. Sehr viscose Paraffinmasse pflegt man auch einfach in Bassins längere Zeit auf ca. 30° zu erwärmen; es scheidet sich dann das höher schmelzende Paraffin als feste Schicht auf dem Öl ab. Die so von Öl und Weichparaffin teilweise befreite Masse „schlägt“ d. h. packt man in dicke, aus Bindfaden hergestellte Filtertücher, die zwischen die Eisenplatten hydraulisch betriebener Pressen gelegt werden, und setzt sie einem allmählich bis zu 80 Atm. gesteigerten Druck aus. Man erhält so ein paraffinreiches Öl, das wieder dem zu entparaffinierenden Öl zugesetzt wird, und ein schon ölarmes Paraffin, das durch

wiederholte, unter hohem Druck erfolgende Pressung von dem noch anhängenden Öl und von Weichparaffin befreit wird. Bei dieser Operation schmilzt man das noch ölhaltige Rohparaffin und mischt ihm einen gewissen Prozentsatz (ca. 20 %) Benzin zu. Man gießt das Gemisch auf kaltes Wasser, zerteilt die auf dem Wasser schwimmende erstarrte Schicht in Tafeln passender Größe, legt diese Tafeln zwischen starke Preßdecken und setzt sie in einer mit erwärmten Eisenplatten ausgerüsteten, hydraulisch betriebenen Presse hohem Druck (bis zu 200 *Atm.*) aus. Es fließt dann ein Gemisch von Öl, Weichparaffin und Benzin ab, während der zurückbleibende Preßkuchen aus fast ölfreiem Paraffin besteht, das einer nochmaligen, in gleicher Weise durchgeführten Pressung unterworfen wird und dann einen Erstarrungspunkt von ca. 54° besitzt. Dieses als „Rohparaffin“ oder auch als „gereinigte Paraffinschuppen“

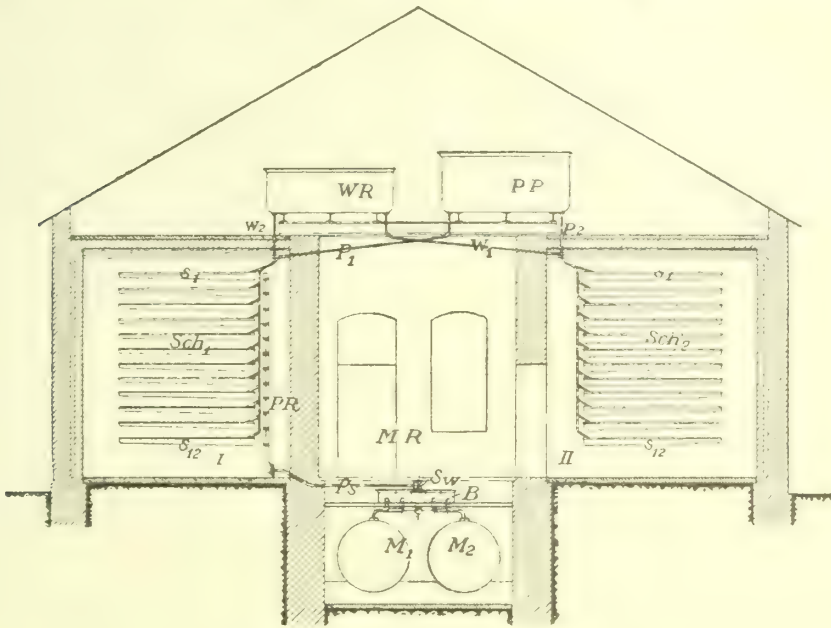


Abb. 269. Trockenschwitzkammer der MASCHINENBAU-A.-G. BLANSKO.

I, II Schwitzkammern; *Sch* Schweißbatterien, bestehend aus 12 Wannen; *WR* Wasserreservoir; *PP* Paraffinfüllreservoir; *P₁ P₂* Paraffinleitungen; *W₁ W₂* Wasserleitungen; *PR* Paraffinablaufständer; *P_S* Leitung für das fertig geschwitzte Paraffin; *MR* Montejusraum; *B* Paraffinverteilungskasten; *M₁ M₂* Montejus; *Sw* Hahn mit Schwenkrohr.

bezeichnete Erzeugnis wird in einem kleinen Destillationsapparat durch Behandlung mit einem Wasserdampfstrom völlig von Benzin befreit, dann in zylindrischen, mit Konus versehenen Behältern mittels eines Entfärbungsmittels — am besten eignet sich hierzu das bei der Blutlaugensalzfabrikation sich ergebende kohlehaltige Abfallprodukt — entfärbt, durch Zusatz eines violetten Farbstoffs geschönt und schließlich in auf Wasser schwimmende Formen gegossen; es kommt hauptsächlich in Tafeln und Blöcken in den Handel. Das ausgegossene Paraffin soll in den Formen möglichst rasch erstarren, da es sonst ein sehr unbeliebtes, grobkristallinisches Gefüge erhält und durch zahlreiche, an die Oberfläche steigende, mit einem dünnen Paraffinhäutchen überzogene Luftbläschen unansehnlich wird. Enthält das Paraffin noch merkliche Mengen Öl oder einen größeren Anteil an Weichparaffin, so erscheint es nicht transparent, sondern bekommt ein trübes, milchiges, fleckiges Aussehen.

Wie man sieht, ist die Paraffinfabrikation, d. h. die Trennung des Öles und Weichparaffins von dem höheren Schmelzpunkt besitzenden und daher höher

bewerteten Paraffinfabrikat sehr umständlich und kostspielig. Man hat daher — und, wie es scheint, mit Erfolg — versucht, das Preßverfahren durch das schon oben erwähnte Schwitzverfahren ganz oder teilweise zu ersetzen, u. zw. unterscheidet man zwischen Trocken- und Naßschwitzarbeit. Eine Apparatur zur Ausführung der Trockenschwitzerei wird durch die Abb. 269 veranschaulicht. Die Wannen haben in der Regel eine Größe von 3:3 m; sie sind mit einem Siebboden und darunter befindlichen, schwach geneigten konusartigen Boden versehen. Man füllt die über und nebeneinander angeordneten Wannen mit abgemessenen Mengen Wasser und läßt dann das geschmolzene Paraffin ebenfalls in abgemessenen Mengen zufließen, so daß die Stärke des Paraffinkuchens 6–8 cm beträgt. Je langsamer die Erstarrung vor sich geht, umso besser verläuft der Schwitzprozeß. Sobald das Paraffin erstarrt und das Wasser abgelassen ist, wird der Schwitzraum unter Benutzung von Ventilatoren zur Durchmischung der Luft allmählich und möglichst gleichmäßig erwärmt. Es geht nun eine Trennung des weichparaffinhaltigen Öles oder ölhaltigen Weichparaffins vom Hauptprodukt vor sich; ersteres tropft durch das Sieb in den Konusboden und wird aus diesem durch ein an jeder Wanne befindliches Rohr einem Behälter zugeführt, während das erst bei höherer Temperatur schmelzende Paraffin auf dem Siebboden liegen bleibt. Es ist bei diesem Vorgang von wesentlicher Bedeutung, daß die Wannen ganz horizontal gelagert sind, damit die Paraffinkuchen an allen Stellen von gleicher Dicke sind, sowie ferner, daß die Temperatur in allen Teilen des Schwitzraums gleich hoch ist, damit das Abschmelzen in allen Wannen gleichmäßig vor sich geht.

Beim Naßschwitzverfahren bringt man das gekörnte und zerbröckelte Rohparaffin, wie es die Filterpressen liefern, in große flache Behälter und läßt dann Wasser von bestimmter, allmählich gesteigerter Temperatur hinzutreten. Der nicht zum Schmelzen gelangende Anteil des Paraffins wird durch Siebböden festgehalten, der andere sammelt sich auf dem Wasser an. Nach einem an F. WINTERSTEIN und ST. NITSCH erteilten Patent (*D. R. P.* 226137; *Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1911, 94) erwärmt man beispielsweise den bei 40° erstarrenden Filterpressenrückstand auf 65° und mischt ihm eine solche Menge Wasser von 25° zu, daß die Temperatur des Gemisches 29° beträgt. Auf dem Boden des Gefäßes sammelt sich dann das Wasser und auf dessen Oberfläche eine Ölschicht. Nach dem Ablassen des Wassers und Öles hinterbleibt eine Paraffinmasse, deren Erstarrungspunkt 44° beträgt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens läßt sich ein von Öl und Weichparaffin freies Paraffin erzielen. Für eine ähnliche Erfindung hat übrigens schon Jahre vorher J. FLEISCHER vergeblich Patentschutz zu erlangen gesucht (vgl. *Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1911, 141). Eine von M. SINGER, L. SINGER, R. NEUMANN und P. PORGES konstruierte Apparatur für das Naßschwitzverfahren veranschaulichen die Abb. 270–272. In welchem Umfang diese Schwitzverfahren die Preßarbeit entbehrlich machen können, darüber scheinen sehr verschiedene Ansichten zu herrschen; jedenfalls bedarf es umfangreicher Betriebsversuche, um darüber volle Klarheit zu erlangen, da neben der technischen Durchführbarkeit auch die Rentabilität eine große Rolle spielt. Zahlreiche Erfinder haben sich auf diesem Gebiet betätigt; so will z. B. J. WEISER (*D. R. P.* 226959) die hydraulische Preßarbeit dadurch ausschalten, daß er den durch Granulierung in eine förder- und abpreßbare Form gebrachten Paraffinkuchen aus den Filterpressen durch ein erwärmtes einseitig geschlossenes Rohr drückt, dessen Wandung vielfach perforiert und innen mit Filtertuch ausgekleidet ist. Die BURMAH OIL CO. will den Schwitzprozeß dadurch vereinfachen, daß sie fahrbare Wannen anwendet, die nach Beendigung des Schwitzvorgangs in einen gekühlten Raum gefahren werden (*Petr.* 5, 1176). Näher auf

diese und eine ganze Reihe anderer, die Scheidung des bei höheren Wärmegraden erstarrenden Paraffins vom Weichparaffin und Öl bezweckender Erfindungen einzugehen, würde zu weit führen.

Nur kurz sei noch die chemische Raffination des Paraffins geschildert; sie bezweckt, solche Bestandteile des Rohparaffins zu beseitigen, die sich weder durch die Preß- oder Schwitzarbeit, noch die physikalische Raffination mittels Entfärbungspulver abscheiden lassen; hauptsächlich handelt es sich dabei wohl um ungesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, die bei der Lagerung des Paraffins ein Vergilben verursachen. Das Paraffin wird in ganz ähnlichen „Rührständern“ (Agitatoren) wie das Schmieröl behandelt; doch pflegt man die Konuswandung mit einem heizbaren Mantelraum zu umgeben und den zylindrischen Teil mit einer die Wärmeabgabe verringernden Isolierschicht zu versehen. Man erwärmt das Paraffin auf 70–80°, sorgt für möglichst vollständige Abscheidung etwa vorhandenen Wassers und gibt dann die Schwefelsäure – am besten scheint sich hierzu die 5% Anhydrid enthaltende zu eignen – in mehreren Portionen hinzu, z. B. zuerst 1% zur Beseitigung der letzten Wasserspuren und dann 6–7%, je nach dem Gehalt des Paraffins an „Fremdstoffen“ der angegebenen Art. Die Waschung des gesäuerten, von der Säure möglichst getrennten und in einen anderen Rührständer übergeführten Paraffins erfolgt ganz in der bei der Schilderung der Schmierölraffination angegebenen Weise.

Die fertigen Paraffintafeln werden meistens in Kisten verpackt, die mit blauem Papier ausgekleidet sind, um die Einwirkung der die Vergilbung beschleunigenden Lichtstrahlen auszuschalten. Diese ganze umständliche Paraffinfabrikation gestaltet sich übrigens noch viel verwickelter, als es nach obiger Schilderung den Anschein hat, weil im Verlauf des Fabrikationsvorgangs zahlreiche paraffinhaltige Massen (Abfallprodukte) gewonnen werden, die wieder in die verschiedenen Phasen des Prozesses zurückwandern.

Die entparaffinierten Schmieröle werden zum Teil nochmals dem Prozeß des Abblasens unterworfen, um ihre Viscosität und ihren Flammpunkt zu erhöhen, und dann auch nochmals raffiniert, um sie hellfarbig zu machen. Als Destillat erhält man bei den mannigfachen Prozessen des Abblasens ein als „Mittelöl“ bezeichnetes Produkt, das als Gasöl, Treiböl, Staubbindingöl u. s. w. Verwendung findet. Die geschilderte Verarbeitung des pennsylvanischen Erdöls unter Zuhilfenahme der Zersetzungsdestillation liefert also an Fabrikaten: Benzine, Leuchtöle, Mittelöle, Lagerschmieröle, Paraffin und Kok.

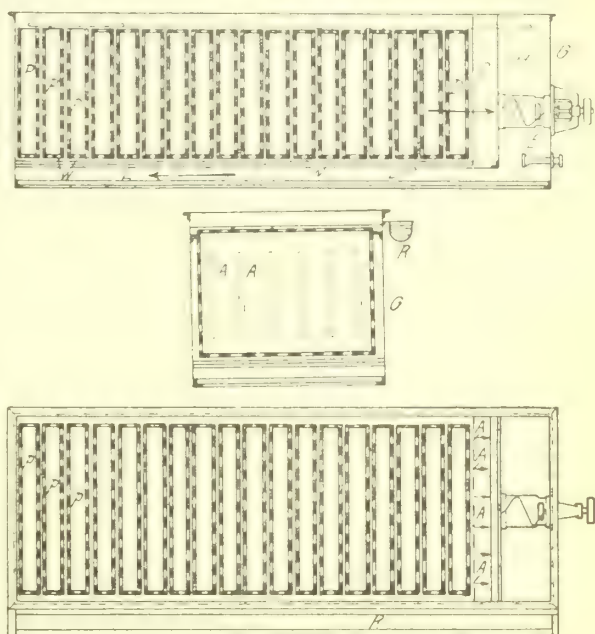


Abb. 270–272. Naßschwitzanlage: Draufsicht, Querschnitt und Längsschnitt.

P Paraffinraum; *W* Wasserraum; *L* Löcher im Siebboden *N*; *E* Wassereintritt; *S* Zirkulationsschnecke; *A* Wasseraustritt; *D* Korbdeckel; *H* Sammelraum für Schwitzgut; *R* Sammelrinne; *G* Schwitzgefäß.

b) Die Verarbeitung des pennsylvanischen Erdöls ohne Anwendung der Zersetzungsdestillation.

Diese Verarbeitungsweise unterscheidet sich nur dadurch von der unter *a* geschilderten, daß man nach Abnahme der ohne Zersetzungsdestillation erhältlichen Leuchtölfraction, bei deren Gewinnung man übrigens zur Verhütung einer nennenswerten Zersetzung des Rohmaterials auch bereits überhitzten Wasserdampf verwendet, den Kesselinhalt, statt ihn weitgehend zu zersetzen, unter Benutzung der zur Verfügung stehenden Hilfsmittel (Druckverminderung - und überhitzter Wasserdampf) konzentriert, um so ein als Dampfzylinderschmieröl verwertbares Fabrikat zu erhalten. Man führt also das vom Rohbenzin befreite Erdöl in Destillationskessel über, die durch geeignete Einmauerung und Anlage der Züge gegen Stichflammenwirkung und überhaupt gegen allzu starke Erhitzung geschützt sind. Sobald die Destillation begonnen hat, läßt man, um die Spannkraft der Dämpfe zu erhöhen, also die Destillationstemperatur zu erniedrigen, überhitzten Wasserdampf einströmen. Das auch von der Leuchtölfraction befreite Erdöl wird dann in Kessel übergeführt, deren Wandungen versteift sind, um einer Verminderung des inneren bzw. Verstärkung des äußeren Druckes Widerstand leisten zu können, und hierauf der „Vakuumkonzentration“, d. h. dem unter vermindertem Druck und Einblasen hoch (auf etwa 400°) überhitzten Wasserdampfes erfolgenden Prozeß des Abblasens unterworfen, bis man ein als „dunkles Zylinderöl“ bezeichnetes Konzentrat erhält, das weitgehend von niedriger siedenden Anteilen befreit ist – der Flammpunkt soll nicht unter 280° liegen – und das keine starre, sondern eine teerartige Beschaffenheit besitzt. Es werden nämlich nicht nur ölige Anteile abgeblasen, sondern auch Weichparaffin; das im Konzentrat verbleibende Paraffin besitzt amorphe (kolloidale) Beschaffenheit, so daß es keinen deutlich charakterisierten Erstarrungspunkt zeigt. Das Konzentrat ist nach seiner Entwässerung ein verkäufliches Fabrikat; das Destillat findet als Mittelöl Verwendung.

Meistens arbeitet man nur mit geringer Druckverminderung, so daß es nicht erforderlich ist, die Kesselwandung besonders stark zu konstruieren. Eine für Anwendung sog. „hohen Vakuums“ geeignete Destillierblase, die von einem oder mehreren Flammrohren durchzogen ist, haben PH. PORGES, L. SINGER und L. STEINSCHNEIDER konstruiert (*D. R. P.* 237538). Die Innenfläche der Kesselwandung ist durch an ihrer Unterseite unterbrochene Ringe *b* (Abb. 273) und die Außenwandung durch Bogenstücke *d* versteift, die mit den Unterbrechungen *c* der Ringe *b* korrespondieren, so daß ununterbrochene Ringversteifungen erzielt werden. Die Unterbrechungen im Innern des Kessels sind erforderlich, um eine völlige Entleerung durch einen am Ende des Kessels angebrachten Ablaßstutzen zu ermöglichen. Die heißesten Verbrennungsgase treten in das Flammrohr I ein und gelangen etwas abgekühlt in die Züge II, um durch Kanal III in den Schornstein zu strömen.

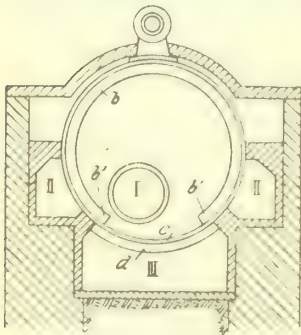


Abb. 273. Destillierblase für hohes Vakuum.

Um ein höherwertiges Fabrikat herzustellen, unterwirft man das „dunkle Zylinderöl“ vielfach einer physikalischen Raffination und erzeugt so das sog. „helle Zylinderöl“. Das weniger umständliche Verfahren, das Öl mit dem Entfärbungsmittel zu mischen und beide mittels der Filterpresse wieder voneinander zu trennen,

wie es bei der Entfärbung der Leuchtöle und dünnen Schmieröle Verwendung findet, ist bei den hochviscosen Zylinderölen nicht anwendbar. Man macht daher hier von dem bei der Filtration des Wassers durch Sandschichten angewendeten Verfahren Gebrauch und benutzt als Apparatur ein für kontinuierlichen Betrieb eingerichtetes Röhrensystem, das entweder in einem engen, stark erwärmbaren Raum aufgestellt oder mit einem durch Dampf heizbaren Mantelraum umgeben ist. Jede einen stehenden Zylinder bildende Röhre ist bis zu bestimmter Höhe mit dem ziemlich grobkörnigen

Entfärbungsmittel (Aluminium-Magnesiumhydrosilicat) gefüllt, u. zw. befinden sich in gewissen Abständen übereinander siebartig durchlöchernte Scheidewände, die verhindern, daß sich das Entfärbungsmittel durch den von ihm ausgeübten Druck allzu dicht lagert und so dem hindurchfließenden Zylinderöl zu großen Widerstand entgegengesetzt. Die das Zylinderöl zu- und abführenden, die Filtrierzylinder miteinander verbindenden Rohrleitungen sind so angeordnet, daß man jeden Zylinder ausschalten kann, ohne den Filtrationsbetrieb zu stören. Nachdem die ev. geheizten Filtrierzylinder mit dem Entfärbungsmittel beschickt sind, läßt man das heiße Zylinderöl zufließen und das ganze Zylindersystem durchströmen. Sobald das Entfärbungsmittel des ersten Zylinders erschöpft ist, was sich durch einfache Vergleichung des Farbtons leicht ermitteln läßt, werden die betreffenden Hähne an den Verbindungsleitungen so gestellt, daß der zweite Zylinder die Stelle des ersten einnimmt. Der ausgeschaltete erste wird hierauf mittels Luftdruck vom Öl und dann vom Entfärbungsmittel entleert und gereinigt. Nachdem er wieder mit frischem Entfärbungsmittel beschickt ist, gibt man ihm durch geeignete Hahnstellungen die Stelle des letzten Zylinders, so daß also für die erforderliche Abstufung in der Ausnutzung des Entfärbungsmittels gesorgt ist; der erste Zylinder enthält stets das am wenigsten wirksam gewordene, der letzte das wirksamste. Das von Öl durchtränkte Entfärbungsmittel wird in Extraktionsapparaten bekannter Konstruktion mittels Benzin entölt, dann mittels schwach überhitzten Wasserdampfes entbenziniert und schließlich geglüht, um die adsorbierten organischen Stoffe zu verbrennen. Das Ausglühen wird entweder unter Anwendung des kontinuierlichen Betriebs in kleineren Eisenbehältern (Muffeln) oder in direkt im Feuer liegenden, mit Transportschnecken ausgerüsteten Eisenzylindern vorgenommen. Im letzten Fall macht sich die Schwierigkeit fühlbar, die Drehvorrichtung für den Zylinder oder die Transportschnecke so zu konstruieren, daß sie unter der Einwirkung hoher Wärmegrade praktikabel bleibt. Übrigens ist das so regenerierte Entfärbungsmittel stets wesentlich weniger wirksam als das frische, so daß man sein Entfärbungsvermögen nach jeder Regenerierung feststellen und es gegebenenfalls als unbrauchbar verwerfen muß. An Hand der Erfahrung vermag man indessen zu ermitteln, wie häufig sich die Regenerierung lohnt.

Das bei diesem Raffinationsverfahren erhaltene Erstprodukt, also der aus den Filtrierzylindern zuerst ablaufende Anteil, bildet das amerikanische Naturvaselin. Im weiteren Verlauf erhält man dann Filtrate, deren Färbung umso dunkler ist, je mehr Öl von einer gegebenen Menge des Entfärbungsmittels entfärbt worden ist. Man hat daher die Wahl, ob man mehrere Sorten Zylinderöl von verschiedener Farbe oder nur ein Produkt, das aber verhältnismäßig wenig entfärbt ist, herstellen will. Im allgemeinen wird man wohl den ersten Weg beschreiten, da die weitgehend entfärbten Produkte hoch im Preise stehen und da andererseits im Gemisch der stärker entfärbte Anteil nur wenig zur Geltung kommt. Man erzeugt übrigens bei dieser Raffinationsweise als Erstfiltrat auch andere, vaselinähnliche, als Petrolatum, mineral Velly, Petroleum stock u. s. w. bezeichnete Fabrikate.

Diese zweite, ohne Anwendung der Zersetzungsdestillation durchgeführte Verarbeitung des pennsylvanischen Erdöls liefert mithin an Fabrikaten: Benzine, Leuchtöle, Mittelöle, Zylinderöle und Vaselinearten.

2. Die Verarbeitung russischer Erdölsorten unter Anwendung der kontinuierlichen Destillation.

Da diese Erdölsorten fast durchweg arm an Benzinprodukten sind, so nimmt man von einer Gewinnung der niedrig siedenden Anteile in besonderer Apparatur

und Arbeitsweise Abstand. Die oben gegebene Schilderung der Zersetzungsdestillation läßt erkennen, daß man sie mit der als kontinuierliche Destillation bezeichneten Arbeitsweise nicht vereinigen kann; deshalb bringt man diese auch nur bei solchen Erdölsorten zur Anwendung, die reich an cyclischen Kohlenwasserstoffen (Naphthenen) sind, die man also der Zersetzungsdestillation nicht mit Vorteil unterziehen kann.

Von den verschiedenen Systemen der kontinuierlichen Destillation sei im nachstehenden das verbreitetste, das NOBELSche, kurz beschrieben:

Die Destillierkessel, Walzenkessel von 200–240 hl Fassungsraum, sind zu Batterien von 15 bis 20 Stück in treppenförmiger Stufenfolge angeordnet, so daß jeder Kessel 10–12 cm höher bzw. tiefer liegt als seine beiden Nachbarn. Ferner hat jeder Kessel seine besondere Heizung, seinen besonderen Kondensator und ev. auch seinen besonderen, durch Luft gekühlten Dephlegmator. Die Kessel sind mit einem den ersten Zug bildenden Flammrohr, mit 2 seitlichen Zügen und einem unter dem Kessel laufenden Zug ausgerüstet, durch den die Feuergase zum Fuchs bzw. zur Esse gelangen. An der den Heizungen gegenüberliegenden Seite der Kessel liegt in halber Höhe ein 8zölliges Rohr, von dem 2 durch Ventile *b* und *d* (Abb. 274 und 275) absperrbare Abzweigungen in das Kessellinnere führen. Das eine Rohr, das Zuflußrohr, ist bis zum Niveau des Kesselinhalts geführt, das andere, das Abflußrohr, geht bis fast zum Kesselboden hinab. Ein drittes Ventil *c* ist derart angeordnet, daß jeder Kessel der Reihe ohne Störung des Betriebs ausgeschaltet werden kann. Wie es scheint, ist man merkwürdigerweise verschiedener Ansicht darüber, ob das Zu- oder das Abflußrohr im Niveau des Kesselinhalts bzw. eben über dem Boden münden müsse. Die durch Ventil *f* absperrbare Rohrleitung führt überhitzten Dampf zu, der aus einer Reihe von im Rohr befindlichen Löchern nach unten austritt und den unteren Teil der Kesselwandung wie auch das Flammrohr bestreicht, so daß eine Zersetzung des

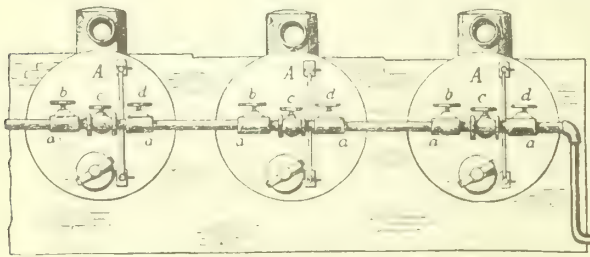


Abb. 274. Kesselreihe.

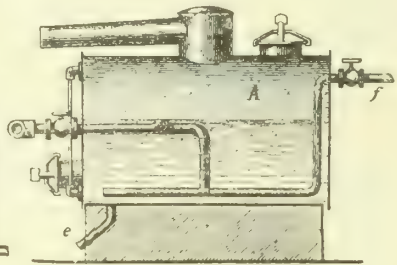


Abb. 275. Kesseldurchschnitt.

Öles durch die hohe Temperatur der Heizflächen möglichst vermieden wird. Zur Abführung der schwer verdichtbaren Gase sind die von den Kondensatoren (Wasserkühlern) zu den Acceptatoren (Vorlagen) führenden Rohrleitungen mit Gasabzugsrohren versehen, die sämtlich an einen schwachen Exhaustor angeschlossen sind. Man verwendet für die Apparatur, soweit zugänglich, mit Vorliebe Gußeisen, da Schmiedeeisen weit mehr angegriffen wird.

Zum Kesselsystem gehören auch noch die Vorwärmer, in denen das zu verarbeitende Erdöl durch die Dämpfe des Destillats der letzten Leucht- oder Schmierölkessel oder auch durch den Destillationsrückstand vorgewärmt wird. Man unterscheidet daher Destillat- und Rückstandsvorwärmer, je nachdem die Destillatdämpfe, der als Masut bezeichnete Rückstand der Leuchtölkessel oder endlich der Goudron genannte Rückstand der Schmierölkessel als Heizmittel dienen. Man hat auch Doppelvorwärmer konstruiert, deren Oberkessel als Destillatvorwärmer, deren Unterkessel als Rückstandsvorwärmer dient.

Abb. 276 zeigt einen in Rußland gebräuchlichen Rückstandsvorwärmer, der so aufgestellt wird, daß die Übergangsstelle vom unteren weiten zylindrischen Teil zum oberen, engeren Zylinder sich etwa mit dem Olniveau im letzten Kessel des Systems in gleicher Höhe befindet. Der heiße Destillationsrückstand fließt durch die Röhren des im unteren Teil des Vorwärmers angeordneten Heiz- bzw. Kühlkörpers; das Erdöl umspült diese Röhren und strömt dann durch eingebaute Röhren aufwärts. Das Abflußrohr für das vorgewärmte Erdöl muß so hoch angebracht werden, daß ein entsprechendes Gefälle zum ersten Kessel der Batterie vorhanden ist. Man stellt den Vorwärmer zwischen dem letzten Kessel der Leuchtöl- oder Schmierölreihe und dem Behälter für Masut oder Goudron auf und umgibt ihn mit einer Isolierschicht und Ziegelmauerwerk. Für 1000 kg innerhalb 24 Stunden vorzuwärmendes Erdöl ist eine Heizfläche von 0,23–0,25 qm erforderlich.

Abb. 277 zeigt einen durch die Wärme des dampfförmigen und flüssigen Destillats geheizten Vorwärmer nach M. SINDLER und Ph. PORGETS (*D. R. P.* 120445), der mit bombierten Stirnwänden und auf je 2 Traversen lagernden Gußschuhen versehen ist. Die übereinander angeordneten Rohrreihen und auf je 2 Traversen lagernden Gußschuhen versehen ist. Die übereinander angeordneten Rohrreihen bzw. die einzelnen Röhren haben im Innern des Kessels keinerlei Verbindung; sie münden in außerhalb desselben befindliche Verteiler, die abwechselnd durch exzentrisch abzweigende Röhren miteinander verbunden sind, so daß ein Schlängensystem gebildet wird. Die in den unteren Rohrreihen nicht kondensierten Öldämpfe können somit in die höheren Rohrreihen gelangen, während das Kondensat durch die am Boden der Vorwärmer befindlichen Rohrstützen abfließt; man erhält also das Benzinprodukt in 3 Fraktionen. Der Vorwärmer ist mit Stahlgußstützen, Ölstandanzeiger, Thermometern, Manometern, Sicherheitsüberdruckleitung, Probehähnen und Wasserablaßventilen ausgerüstet.

Der Betrieb einer solchen Kesselbatterie (Abb. 274 und 275) gestaltet sich folgendermaßen: Zunächst werden sämtliche Kessel bis zur Füllungs-*marke* mit Erdöl beschickt; dann beginnt man zu heizen und läßt, sobald die Temperatur des Kesselinhalts auf 120° gestiegen ist, durch Öffnen des Ventils *f* den auf etwa 250° überhitzten, kondenswasserfreien Dampf einströmen. Hat die Destillation nun ein lebhaftes Tempo angenommen, so öffnet man die mit *b* und *d* bezeichneten Ventile, während die *c*-Ventile geschlossen bleiben. Dem ersten Kessel der Batterie fließt nun frisches Erdöl zu, das im weiteren Verlauf des Destillationsbetriebs im Vorwärmer auf ungefähr 130° erwärmt, somit der niedrigsiedenden Anteile beraubt wird. Da vor Beginn des Erdölzuflusses die Destillation bereits im lebhaften Gang ist, so bedarf es geraumer Zeit, bis sämtliche Kessel in der vorgeschriebenen Weise mit dem ihrer Stellung im System entsprechenden Erdölprodukt gefüllt sind; man mäßigt deshalb die Intensität der Heizung bzw. der Destillation — zumal in den letzten Kesseln —, bis die Niveauunterschiede ausgeglichen sind und der Zu- und Abfluß sich richtig

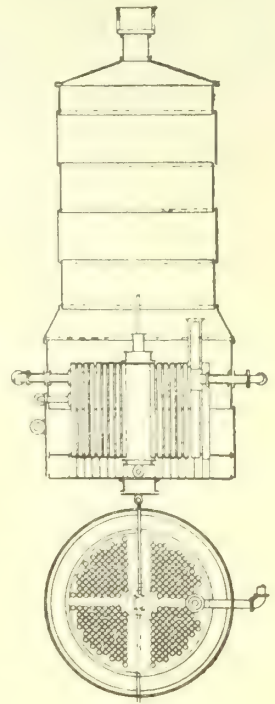


Abb. 276.
Naphthavorwärmer.

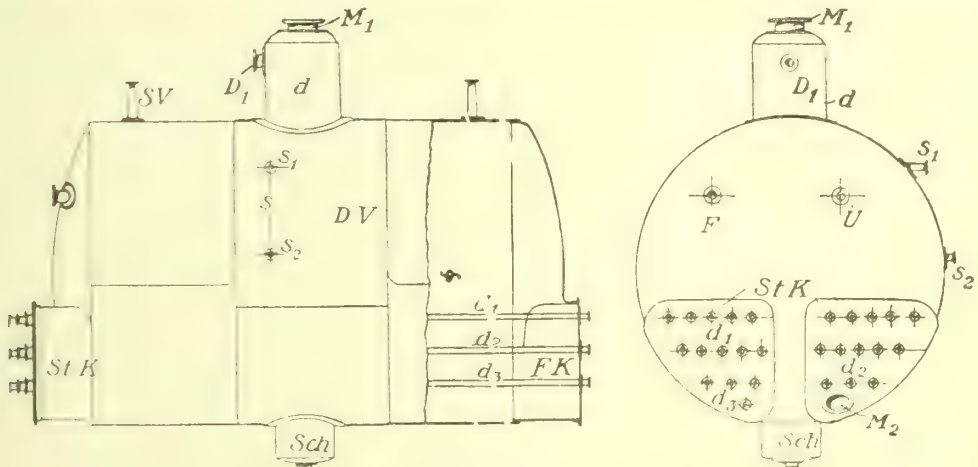


Abb. 277. Moderner Destillationsvorwärmer (DV) mit bombierten Böden.

Sch Schlamm sack; *d* Dom; *D*₁ Destillationsstutzen; *M*₁, *M*₂ Mannloch; *St K* Stopfbuchsenseite; *FK* Flanschenseite; *SV* Sicherheitsventil; *S*₁, *S*₂ Flüssigkeitsstand; *d*₁–*d*₃ Rohrsysteme; *F* Füllstutzen; *Ü* Überlauf zur Blase.

eingestellt hat. Der Rückfluß aus den Dephlegmatoren wird entweder in die Kessel zurückgeführt oder gesondert aufgefangen und je nach seiner Beschaffenheit verwertet. Bei vorschriftsmäßiger Regelung des Betriebs soll aus jedem der 15–20 Konden-

satoren ein Destillat von bestimmten, nur geringen Schwankungen unterworfenem *spez. Gew.* laufen, das von dem *spez. Gew.* der aus den beiden benachbarten Kesseln stammenden Destillate um etwa 0,01 abweicht. Stellen sich in dieser Hinsicht Unregelmäßigkeiten ein, so ist man durch Änderung der Wärmezufuhr mittels Feuerheizung (Heizungsintensität), der Heizdampfzufuhr oder des Ölzuflusses in der Lage, ihnen zu begegnen. Die Heizungsintensität und der Wasserdampfstrom soll bei den ersten Kesseln so reguliert werden, daß das Destillat 5–10% Wasser enthält; dieses Verhältnis soll sich dann zugunsten des Wassers allmählich derart verschieben, daß der letzte Kessel ein aus 100 T. Öl und 50 T. Wasser bestehendes Destillat liefert. Was die Abhängigkeit der Beschaffenheit der Destillate von der Regelung der genannten Faktoren betrifft, so gelten hierfür folgende Regeln: Man erhält ein Destillat von 1. niedrigem *spez. Gew.* und hohem Flammpunkt, wenn man den ersten Kessel „forciert“, ihm also viel Energie durch Heizung und Dampf zuführt, während beim letzten Kessel das Gegenteil der Fall ist; 2. niedrigem *spez. Gew.* und niedrigem Flammpunkt, wenn man den ersten und letzten Kessel schwach beheizt und wenig Dampf zuführt; 3. hohem *spez. Gew.* und hohem Flammpunkt, wenn man den ersten und letzten Kessel „forciert“; 4. hohem *spez. Gew.* und niedrigem Flammpunkt, wenn man den ersten Kessel schwach beheizt und wenig Dampf zuführt, den letzten aber „forciert“.

Zur Verarbeitung der Rückstände von der Leuchtölbatterie wendet man ebenfalls die kontinuierliche Destillation mit hochüberhitztem Dampf und unter Druckverminderung an. Die Kessel der Schmierölbatterie haben meistens eine elliptische Gestalt (7,5:6) und werden so eingemauert, daß die große Achse die horizontale, die kleine die vertikale Richtung besitzt. Den Kesselboden schützt man durch ein Gewölbe gegen die Stichflammenwirkung und sorgt für allseitige Bestreichung der unteren Kesselwandung durch den überhitzten Dampf noch peinlicher, als dies bei der Leuchtölbatterie geschieht. Den ersten Kesseln pflegt man die gleiche Gestalt und Montierung zu geben, wie jenen der Leuchtölbatterie, da sie Leucht- und Mittelöle liefern; die übrigen elliptischen Kessel, die viscosere, als Schmieröl verwendbare Destillate geben, sind mit durch Luft gekühlten Dephlegmatoren verbunden, u. zw. schließt sich an den weiten Helm ein liegender, an diesen ein großer stehender Dephlegmator an, die dergestalt eingerichtet sind, daß von jedem Kessel der Batterie mehrere Fraktionen von ungleichen physikalischen Eigenschaften (*spez. Gew.*, Viscosität, Flammpunkt u. s. w.) erhalten werden. An den zweiten Dephlegmator schließt sich der mit Wasserverschluß versehene Vakuumapparat an, der meistens durch einen Wasserstrahlinjektor betätigt wird. Man erhält auf diese Weise eine große Reihe von Schmierölfraktionen, aus denen man nach Bedarf die verschiedenen Schmieröldestillate zusammensetzt. Die Kessel der Leuchtölbatterie werden 24stündlich, die der Schmierölbatterie 6stündlich abgeblasen und in größeren Zeitabständen, deren Dauer von der Beschaffenheit des Erdöls abhängt, gründlich gereinigt.

Einige Angaben aus der Praxis mögen ein Bild von dem Gang der Destillation geben. Ein System von 7 Kesseln lieferte die durch nachstehende Zahlen charakterisierten Destillate und Rückstände:

Kessel	1	2	3	4	5	6	7
<i>Spez. Gew.</i> der Destillate	0,778	0,789	0,802	0,814	0,829	0,844	0,857
Flammpunkt der Destillate Grad	3	10	17	26	39	55	68
<i>Spez. Gew.</i> der Rückstände	0,881	0,886	0,891	0,896	0,904	0,908	0,909
Flammpunkt der Rückstände Grad	30	48	60	68	80	98	130

Die Destillation der vereinigten Rückstände aus den Leuchtölkesseln lieferte folgende Ergebnisse: Aus jedem Dephlegmator wurden 2 Fraktionen erhalten; doch waren nur die letzten 5 Kessel der aus 8 Gliedern bestehenden Batterie mit fraktionierenden Dephlegmatoren ausgerüstet, und nur die letzten 4 Kessel lieferten Destillate, die als Schmieröl Verwendung finden konnten.

Kessel	1	2	3	4	5	6	7	8					
Dephlegmator	1	2	1	2	1	2	1	2					
Spez. Gew. der Destillate	0,873	0,877	0,881	0,886	0,889	0,900	0,900	0,906	0,909	0,910	0,913	0,912	0,911
Flammpunkt der Destillate . . . Grad	55	88	92	110	138	165	140	180	175	192	198	210	202
Viscosität der Destillate bei 50° (ENGLER-Grade) .	—	—	—	—	—	2,8	2,7	4,6	3,8	5,9	6,3	8,0	8,3
Spez. Gew. der Rückstände	0,917	0,917	0,920	0,926	—	0,928	—	0,931	—	0,934	—	0,939	—
Flammpunkt der Rückstände Grad	148	170	180	200	—	220	—	238	—	250	—	260	—
Viscosität der Rückstände bei 100° (ENGLER-Grade) .	2,3	2,5	3,4	3,6	—	4,0	—	5,7	—	7,5	—	9,0	—

In der Praxis arbeitet man, wie bemerkt, mit Kesselbatterien, die aus 15–20 Gliedern bestehen. Die gesamten Destillationsverluste sind sehr von der Beschaffenheit der Erdölsorte abhängig; sie liegen im allgemeinen zwischen 2 und 10 %.

Die Raffination der in geeigneter Weise aus den zahlreichen Fraktionen zusammengesetzten und durch Abblasen von den niedrig siedenden Anteilen befreiten („auf Test gebrachten“) Leuchtödestillate erfolgt im wesentlichen in der oben geschilderten Weise. Man arbeitet meistens mit 2 übereinander angeordneten Mischgefäßen (Rührständern, Agitatoren), deren oberes zur Säuerung, deren unteres zur Laugung und Waschung dient. Der Verbrauch an Raffinationsreagenzien ist viel geringer als bei der Verarbeitung pennsylvanischer Erdölsorten, nämlich nur etwa 0,7 % Schwefelsäure und 0,35 % Natronlauge von 23° Bé. Zur Bleichung der raffinierten Öle benutzt man vielfach statt der Filtration durch entfärbende Medien die Wirkung des zerstreuten Tageslichtes. Die Schmieröle werden in — meistens zu 4 — übereinander gelagerten, mit konischen Böden versehenen und Heizschlangen enthaltenden Mischern (Rührständern) raffiniert. Der Preßluft zum Mischen bedient man sich nur bei dünneren Schmierölen, bei den dicken kommen, um eine zu feine Verteilung der Säureharze zu verhüten, Rührwerke zur Anwendung. Man rechnet für Mittelöl (Solaröl) 2 %, für Spindelöle etwa 3 %, für Maschinenöle 4–6 % und für Zylinderöle 4–8 % an Schwefelsäure und für jede der genannten Ölsorten etwa 0,5 % Natronhydrat. Die Raffinationsverluste betragen bei der Säuerung 3–5 %, bei der Laugung 4–6 %. Zur Trennung der Harzsäure vom unveränderten Öl bedient man sich statt der einfachen Arbeitsweise des Absitzenlassens auch wohl der EKENBERGSchen Separatoren (Zentrifugen); dagegen haben die zum Mischen von Öl und Säure in Vorschlag gebrachten und anfänglich mit großen Erwartungen eingeführten Emulsoren — gleichsam umgekehrten Separatoren —, deren Verwendung eine kontinuierliche Betriebsweise der Raffination ermöglichen sollte, sich anscheinend nicht einzubürgern vermocht, und das Gleiche gilt von einem der BASF patentierten (D. R. P. 92018 [1896]), sehr sinnreich konstruierten, aber für die Praxis wohl zu komplizierten Mischapparat, durch dessen Benutzung der Mißstand beseitigt

werden sollte, daß sich bei der Raffination mit anhydridhaltiger Schwefelsäure bei der Verwendung der 93–94% Monohydrat enthaltenden Schwefelsäure liegt diese Gefahr wohl nicht vor – die Öltröpfchen infolge momentaner Harzbildung mit einer Harzschiicht umkleiden, die sie zum größten Teil der Einwirkung der Säure zieht (vgl. *Ch. Ztg.* 1897, 545, 822; *Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1901, 140).

Die viscoseren Schmierölestillate werden vor der Durchmischung mit Säure auf ca. 70° erwärmt. Um die nach dem Absitzenlassen und ev. Zentrifugieren im Öl noch in feiner Verteilung befindlichen Säureharzteilchen zum Zusammenballen und zur Abscheidung zu bringen, wendet man einen eigenartigen Kunstgriff an; man setzt unter kräftigem Rühren 1–2% starker Natronlauge von 33–35° Bé. zu und nimmt während des Mischvorgangs andauernd Proben, um den Augenblick nicht zu verpassen, in dem rasch sich absetzende Flocken wahrzunehmen sind. Sobald dies der Fall ist, unterbricht man das Rühren, da sonst Emulsionsbildung eintritt. Gleich nach dem Zusatz der Natronlauge führt man dem mit Doppelmantel versehenen Rührständer Wärme zu, um das Absetzen des Säureharzes zu befördern. Das Auswaschen erfolgt anfänglich in der Art, daß man das Öl mit heißem Wasser in regenartiger Verteilung besprengt; sind die eine Emulsionsbildung befördernden Anteile beseitigt, so kann man unbedenklich mit Wasser mischen. Nach beendeter Raffination wird das Öl in Klärbassins übergeführt und in diesen völlig entwässert.

Was die Ausbeute an den verschiedenen Fabrikaten betrifft, so ist zunächst zu bemerken, daß sehr große Mengen russischer Erdölsorten nach dem Abdestillieren der Benzin- und Leuchtölfraktion als Heizöl Verwendung finden. Ferner kommt der in den Leuchtölkesseln hinterbleibende Rückstand (Masut) auch als relativ geringwertiges dunkles Schmieröl in den Handel. Den in den Schmierölkesseln verbleibenden, als Goudron bezeichneten Rückstand kann man anscheinend als Schmieröl (Zylinderöl) nicht verwerten; wenigstens finden sich in der Literatur keine Angaben darüber, ob man ihn vielleicht hie und da der physikalischen Raffination unterwirft. In der Regel benutzt man ihn als Heizmaterial. Die besseren Erdölsorten des Bakudistrikts geben durchschnittlich folgende Ausbeuteziffern:

Betriebsergebnisse der Leuchtölbatterie. *Spez. Gew.* des Erdöls 0,860–0,870.

Benzin (Gasolin)	(<i>spez. Gew.</i> 0,750–0,760):	3–4%
Leuchtöl (Kerosin)	(" " 0,825–0,826):	32–33%
Mittelöl (Solaröl)	(" " 0,870–0,880):	5–6%
Rückstand (Masut)	(" " 0,905–0,906):	57–60%

Betriebsergebnisse der Schmierölbatterie. *Spez. Gew.* des Rückstandes 0,905–0,906.

Mittelöl (Solaröl)	(<i>spez. Gew.</i> 0,875–0,877):	30–35%
Spindelöl	(" " 0,897–0,898):	5–7%
Maschinenöl	(" " 0,908–0,910):	27–30%
Zylinderöl	(" " 0,916–0,917):	1,5–2%
Rückstand (Goudron)	(" " 0,930–0,938):	22–36%

Wird, wie es in der NOBELschen Raffinerie geschieht, der größte Teil des Mittelöls bereits in der Leuchtölbatterie abgetrieben, so erhält man einen Rückstand vom *spez. Gew.* 0,913–0,916, der bei der Verarbeitung in der Schmierölbatterie folgende Ausbeute liefert:

Mittelöl (Solaröl)	(<i>spez. Gew.</i> 0,872):	9–10%
Spindelöl	(" " 0,897):	7–8%
Maschinenöl	(" " 0,908):	28–30%
Zylinderöl	(" " 0,915):	1–1,5%
Rückstand (Goudron)		50–55%

3. Verarbeitung der übrigen Erdölsorten.

Im vorstehenden ist die Verarbeitung zweier sehr verschiedener Erdölsorten, der pennsylvanischen mittels der diskontinuierlichen Destillationsart und der kauka-

sischen mittels der kontinuierlichen, geschildert worden. Was nun die zahlreichen anderen hier in Betracht kommenden Erdölsorten betrifft, so kann auf Einzelheiten natürlich nicht eingegangen werden, wozu auch umso weniger Veranlassung vorliegt, als fast überall die gleichen Verarbeitungsweisen, wenn auch in veränderter, der Eigenart der betreffenden Erdölsorte angepaßter Form in Anwendung stehen. Es kann daher summarisch verfahren werden derart, daß man die wichtigeren Erdölsorten kurz Revue passieren läßt.

Unter den nordamerikanischen Erdölsorten kommen außer den pennsylvanischen und den ihnen ähnlichen zunächst die schwefelreichen Erdöle in Betracht, die mittels des von H. FRASCH erfundenen Verfahrens entschwefelt werden müssen, um marktfähige Fabrikate zu liefern. Die aus dem schwefelreichen Erdöl erhaltenen Destillate, deren Schwefelgehalt durchschnittlich 0,4% beträgt, werden einer zweiten Destillation unter möglichst inniger Berührung mit Kupferoxyd unterzogen. Man benutzt hierzu Kessel in Form stehender Zylinder von etwa 8 m Durchmesser und 5 m Höhe, die etwa 180 t Öl fassen. Der aus starkem Stahlblech bestehende Kesselboden ist derart eingemauert, daß sich unter ihm 8–10 radial gelegene Feuerungen befinden, deren Heizgase durch den zentral angeordneten Fuchs nach unten und unterhalb der Feuerstellen zur seitlich aufgestellten Esse strömen. Im Kessel befindet sich ein Rührwerk, dessen mit Ketten ausgerüstete Arme unmittelbar über dem Kesselboden laufen, so daß die Ketten ihn bestreichen. Die entweichenden, schweflige Säure enthaltenden Öldämpfe werden mit Wasser gewaschen und gleichzeitig kondensiert. Das aus dem Kupferoxyd entstandene Schwefelkupfer wird mittels Filterpressen von der Hauptmenge des ihm anhängenden Öles befreit; die Preßkuchen werden in eigenartigen Öfen auf einem langsam sich fortbewegenden endlosen Roste geglüht und gelangen dann, nachdem sie fein pulverisiert worden sind, in die Röstöfen, in denen der Röstvorgang zur Überführung des Schwefelkupfers in Kupferoxyd zur Durchführung kommt. Wie man sieht, handelt es sich hier um ein sehr kompliziertes und kostspieliges Verfahren, umso kostspieliger, als eine mehrmalige Destillation erforderlich ist; nur der Umstand, daß man ohne Anwendung dieses einzigen, für den Großbetrieb geeigneten FRASCHschen Verfahrens überhaupt aus den betreffenden Erdölsorten keine verkaufsfähigen Produkte gewinnen konnte, ermöglichte dessen Eingang in die Erdölraffinerien.

Manche Erdölsorten des nordamerikanischen Westens, besonders Californiens, sind so reich an Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, daß sich der Verarbeitung der aus ihnen erhaltenen Destillate auf Leuchtöl Schwierigkeiten in den Weg stellen. Man reinigte sie früher bei erhöhter Temperatur mit größeren Mengen gewöhnlicher Schwefelsäure; neuerdings benutzt man anhydridhaltige Säure (bis zu 15%) und raffiniert bei gewöhnlicher Temperatur. Die gebrauchte Säure wird regeneriert, indem man die bei ihrer Erhitzung entstehende schweflige Säure mittels des Kontaktverfahrens in anhydridhaltige Schwefelsäure überführt.

Aus manchen Erdölsorten, die sich durch ihren geringen Gehalt an niedrig siedenden, Benzin und Leuchtöl liefernden Anteilen auszeichnen — es sind das hauptsächlich texanische Erdöle —, gewinnt man durch Zersetzungsdestillation größere Mengen Leuchtöl und besonders Gas- und Treiböle, die übrigens auch entschwefelt werden müssen. Neuerdings hat man aber gelernt, aus diesen Erdölen, die bei der unter möglichstem Ausschluß einer Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erfolgenden Einengung erhebliche Mengen eines als künstlicher Asphalt verwendbaren Produkts liefern (vgl. weiter unten) und die man daher wohl als „Erdöle

mit Asphaltbasis“ im Gegensatz zu „Erdölen mit Paraffinbasis“ bezeichnet, brauchbare Schmieröle zu erzeugen; ja W. F. PARISCH (vgl. *Petr.* 9, 228) versteigt sich sogar zu der einigermaßen reklamehaft anmutenden Behauptung, daß die aus Erdölen mit Asphaltbasis hergestellten Schmieröle den aus Erdölen mit Paraffinbasis erzeugten überlegen seien. Über die bei Herstellung dieser Schmieröle innegehaltenen Arbeitsweise ist Genaueres nicht bekannt; vermutlich handelt es sich auch hier um eine weitgehende Inanspruchnahme der bekannten beiden Hilfsmittel des hochüberhitzten Dampfes und der Druckverminderung; doch wird weiter unten noch von einigen neueren Destillationsverfahren kurz die Rede sein, mit deren Hilfe man viskose Schmieröle aus Erdölsorten gewinnen will, die bisher als für die Schmierölerzeugung ungeeignet angesehen werden. Eine im Süden Californiens erbohrte Erdölsorte ist so asphaltreich, daß man aus ihr als Hauptprodukt ein als Navahoasphalt bekanntes und geschätztes Produkt gewinnt, indem man einfach durch vorsichtiges Erhitzen auf wenig erhöhte Temperatur unter Anwendung selbstregistrierender Thermometer die niedrig siedenden Anteile abdestilliert, die übrigens nicht aufgefangen, sondern sofort verbrannt werden (vgl. *Z. angew. Ch.* 1914, 422).

Die ostindischen Erdölsorten bieten anscheinend der Verarbeitung nur geringe Schwierigkeit, da sie meistens reich an niedrig siedenden Anteilen sind, also viel Benzin (35 % und mehr), Leucht- und Mittelöle liefern; auch Paraffin wird neuerdings in größerem Umfang fabriziert; dagegen ist die Ausbeute an Schmierölen gering. Übrigens finden sich in Burmah wie auf den Sundainseln Erdölsorten von sehr verschiedenen Eigenschaften, und man hat in jüngster Zeit auch in Südsumatra begonnen, gewisse paraffinfreie Erdölsorten von der Insel Borneo auf Schmieröl zu verarbeiten, wie denn überall das Bestreben hervortritt, die bisher als geringwertig angesehenen Anteile des Erdöls in hochwertige Fabrikate überzuführen. In den meisten Fällen hat dieses Bestreben folgenden Verlauf genommen: Anfangs richtete man sein Augenmerk nur auf die Erzeugung von Leuchtöl; dann erkannte man den hohen Wert der Benzinprodukte; es folgte die Einrichtung der Paraffinfabrikation, und schließlich ging man zur Gewinnung hochwertiger Schmieröle über. Von der eigenartigen Beschaffenheit der ostindischen Erdölsorten geben folgende Angaben eine Vorstellung. Das Erdöl von Nordsumatra liefert ca. 30 % Benzin und 60 % Leuchtöl, das von Südsumatra noch mehr Benzin und entsprechend weniger Leuchtöl. Es findet sich aber auch eine asphaltreiche Erdölsorte auf Sumatra, die direkt zum Lackieren verwendet wird. Die Borneo-Erdöle sind reich an Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe; das daraus gewonnene Benzin soll als Terpentinerersatz besonders geeignet sein; das Borneo-Leuchtöl läßt sich nur auf besonders konstruierten (Langkat-) Brennern verwenden. Die Java- und Burmah-Erdölsorten, die übrigens untereinander sehr verschieden sind, haben anscheinend keine hervorstechenden Eigenschaften. Die in den Borneo- und Sumatra-Erdölen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Toluol und Xylole) werden meist nicht als solche abgetrennt, sondern die betreffende Fraktion wird meist in Deutschland nitriert und die Nitroprodukte von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Destillation getrennt.

Bei der Verarbeitung der galizischen Erdölsorten findet sowohl die diskontinuierliche wie die kontinuierliche Destillationsweise Anwendung. Man stellte bis vor einigen Jahren hauptsächlich Benzin, Leuchtöl und Mittelöle (sog. Solar-, Blau- und Grünöle) her; größeren Aufschwung nahm dann die Paraffinfabrikation, und neuerdings sucht man auch hochwertige Schmieröle zu gewinnen. Übrigens finden große Mengen Erdöl als Heizöl, also zu einem relativ untergeordneten Zwecke Verwendung.

Um für das seinerzeit in großen Mengen geförderte Erdöl ein Absatzgebiet zu schaffen, führte man vor 7–8 Jahren die Ölheizung in großen Teilen des staatlichen Bahnbetriebs ein, und um die Befriedigung des Bedarfs zu sichern, baute man eine große staatliche Raffinerie, in der das Erdöl entbenziniert und entparaffiniert wurde. Nun ist aber – eine Ironie des Schicksals – die Erdölproduktion in den letzten Jahren bedenklich zurückgegangen, so daß die privaten Raffinerien zur Aufnahme des geförderten Quantums genügen.

Die rumänischen Erdölsorten liefern bis jetzt noch erheblich geringere Ausbeuten an Schmieröl und Paraffin als die galizischen, und das erzeugte Leuchtöl zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an ungesättigten aliphatischen und cyclischen, besonders an aromatischen Kohlenwasserstoffen unvorteilhaft aus; es ist also sehr kohlenstoffreich, es enthält, wie man sagt, viel Carbüre und brennt daher auf den gewöhnlichen, für an Carbüren arme Leuchtöle eingerichteten Lampen ungenügend. Vor kurzem ist von EDELEANU ein ganz neuartiges Raffinationsverfahren unter Benutzung von flüssigem Schwefeldioxyd ausgearbeitet und zur Anwendung gebracht worden, mittels dessen es gelingt, den größten Teil der Carbüre aus dem Leuchtöl zu entfernen. Dieses EDELEANUSche Verfahren wird weiter unten noch kurz geschildert werden. Sieht man von dieser Neuerung ab, so kann man die galizische und die rumänische Verarbeitungsweise durch den Vergleich charakterisieren, daß die galizische Raffinerungsart mehr der amerikanischen oder speziell der pennsylvanischen, die rumänische der in Baku üblichen ähnelt.

Unter den deutschen Erdölsorten ist das Elsässer Erdöl von den in der Lüneburger Heide gewonnenen, zumal der spezifisch schweren Sorte scharf zu unterscheiden. Das Elsässer Erdöl wird schon seit langer Zeit nach Verfahren, die im wesentlichen den pennsylvanischen nachgebildet sind, verarbeitet und man erhält aus ihm etwa 5% Benzin, 30% Leuchtöl und eine verhältnismäßig große Ausbeute an Lagerschmierölen und Paraffin. Als Rückstandsprodukt pflegte man früher eine als Asphaltteer (Asphaltbrei) bezeichnete Masse zu gewinnen; heutzutage bringt man vorwiegend den Verkokungsprozeß zur Anwendung.

Als Erdölsorten der Lüneburger Heide, die man gewöhnlich kurz als „Wietzer Erdöle“ bezeichnet, kommt ein spezifisch leichteres und ein spezifisch schwereres in Betracht. Ersteres hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Elsässer Erdöl und wird auch mit diesem zusammen verarbeitet, doch ist es reicher an wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen als dieses, liefert daher ein Leuchtöl, das auf den gewöhnlichen Lampen weniger gut brennt.

Das schwere Wietzer Erdöl wurde früher nach Abtrennung kleiner Mengen niedrig siedender Anteile als geringwertiges Schmieröl (Eisenbahnachsenöl u. s. w.) auf den Markt gebracht. In neuerer Zeit stellt man nach besonderen Verfahren, in ähnlicher Weise wie aus dem Texas-Erdöl, viscose hochwertige Schmieröle daraus her, die zwar dem bekannten russischen Maschinenöl in ihrer äußeren Erscheinung und auch hinsichtlich ihrer inneren Eigenschaften nicht ebenbürtig sind, aber doch als vorzügliches Schmieröl geschätzt werden. Als Rückstand hinterbleibt ein als Asphaltteer oder Erdölpech zu bezeichnendes Produkt. Daß man aus dem schweren Wietzer Erdöl durch Einengung auch ein gutes Zylinderöl herstellen könne, erscheint angesichts des hohen Asphaltgehalts ausgeschlossen, dagegen gewinnt man aus dem Destillat, das unter Mithilfe des hoch überhitzten Wasserdampfes und der Druckverminderung erhalten wird, durch konzentrierende Destillation (Abblasen) nicht nur hochviscose Lagerschmieröle, sondern auch brauchbare Zylinderöle.

4. Neuere Reinigungsverfahren.

An Vorschlägen zur Verbesserung der auf dem Gebiet der Erdölindustrie in Anwendung stehenden Destillations- und Raffinationsverfahren ist natürlich kein Mangel, und besonders in neuerer Zeit ist die Flut der dieses Ziel verfolgenden Erfindungen beängstigend angeschwollen. Hier muß es genügen, einige größeres Interesse erweckende Verfahren kurz zu schildern und im übrigen auf die Patentschriften zu verweisen, bzw. deren Nummern anzuführen.

Unter den neueren Destillationsmethoden hat vor allem das KUBIERSCHKYSche Verfahren von sich reden gemacht, dem folgendes Prinzip zugrunde liegt. Bei relativ langsamer Strömungsgeschwindigkeit (bis zu 0,75 m/Sek.) wird der spezifisch leichtere Dampf von dem unter ihm befindlichen, spezifisch schwereren nach oben gehoben, wie Wasser eine auf ihm lagernde Ölschicht, ohne sich mit ihr zu mischen, emporzuheben vermag. Erst bei größerer Strömungsgeschwindigkeit und bei ungünstiger Führung der Dämpfe treten störende Wirbelungen auf. In der KUBIERSCHKY-Kolonne beträgt die Durchgangsgeschwindigkeit in der Regel nur 0,3 m/Sek., so daß hier der geschilderte Verdrängungsvorgang stattfindet.

Die KUBIERSCHKY-Kolonne in ihrer einfachsten Form veranschaulicht Abb. 278. Das Erdöl wird bei *a* in die Kolonne *A* eingeführt und fließt als möglichst fein verteilter Regen in den Kammern der Kolonne abwärts. Bei *c* strömt Wasserdampf von geringer Spannung ein, steigt in der Kolonne aufwärts in der Richtung der eingezeichneten Pfeile und treibt auf seinem Weg die niedrig siedenden Anteile des Erdöls ab. Der spezifisch leichtere Wasserdampf treibt dabei, wie die Pfeile andeuten, den spezifisch schwereren Benzindampf vor sich her dem herabfallenden Flüssigkeitsregen entgegen. Die Dämpfe steigen dabei von Kammer zu Kammer aufwärts, bis sie aus der obersten Kammer bei *d* austreten und zum Kondensator strömen. Das entbenzinierte Erdöl läuft durch Stutzen *b* ab und durchfließt einen Wärmeaustauschapparat, in dem es seine Wärme an das zu entbenzinierende Erdöl abgibt. Die Einstellung der Hahne in den das Erdöl und den Wasserdampf zuführenden Leitungen erfolgt unter Beobachtung der Angabe der im oberen und unteren Teil der Kolonne angebrachten Thermometer. Abb. 279 veranschaulicht eine mit dem Dephlegmator *B* verbundene Kolonne *A*, in deren oberer Hälfte die Rektifikation des Rohbenzins, das der Wasserdampfstrom aus dem durch Stutzen *f* zugeführten Erdöl abtreibt, erfolgt. Vor ihrem Austritt aus der Kolonne passieren die Dämpfe den Dephlegmator *B* und werden in diesem zum Teil kondensiert, das zurücklaufende Kondensat benetzt dann die Boden

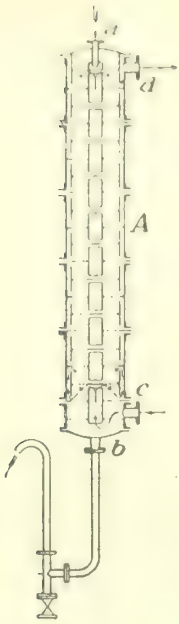


Abb. 278.
Destillations-
kolonne nach
KUBIERSCHKY.

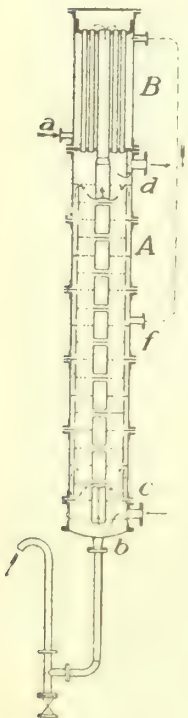


Abb. 279.
Destillations-
kolonne mit Rekti-
fikation und Dephlegmation nach
KUBIERSCHKY.

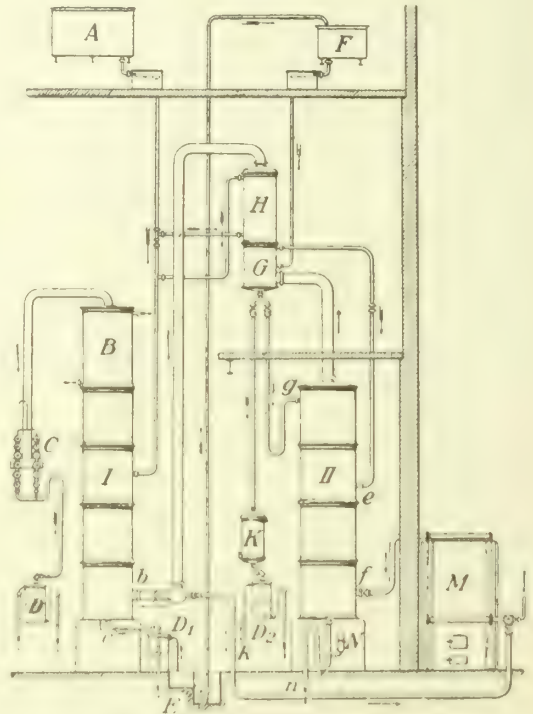


Abb. 280. KUBIERSCHKY-Apparat.

der oberen Kolonnenhälfte. Der nicht kondensierte Anteil strömt durch Stutzen *d* zum Kondensator. Das zu entbenzinierende Erdöl fließt durch Stutzen *a* in den Dephlegmator *B*, wird in diesem als Kuhlflüssigkeit dienend, vorgewärmt, tritt durch den oberen Stutzen aus und gelangt durch die Rohrleitung nach Stutzen *f*.

E. GRAEFE hat mit einem in kleinen Maßen gehaltenen KUBIERSCHKY-Apparat (Abb. 280) zahlreiche Versuche angestellt, die sehr zufriedenstellende Ergebnisse geliefert haben.

Der Apparat besteht aus 2 Kolonnen I und II, Dephlegmator *G* und *B*, Vorwärmer *H*, Dampfüberhitzer *M*, Kühler *C* und *K*, Vorratsgefäßen *A* für Rohöl und entbenziniertes Rohöl.

In Kolonne I wird das von *A* kommende und in *H* vorgewärmte Rohöl entbenziniert durch den bei *b* zustromenden Dampf. Dieser Dampf besteht zum Teil aus Frischdampf, zum Teil aus Dampf, der schon zur Destillation von entbenziniertem Rohöl in Kolonne II gedient hat (*D. R. P.* 240878 und 243385). Das in Kolonne I abgetriebene Benzin wird im Kühler *C* niedergeschlagen und im Wasserseher *D* aufgefangen. Das entbenzinierte Rohöl gelangt über *D*₁ durch Pumpe *E* nach *F* und von dort über *H* und *e* nach Kolonne II und wird hier durch den bei *f* zustromenden überhitzten Dampf auf Leuchtöl abgetrieben. Zur besseren Reinigung der Leuchtöldestillate läuft ein Teil des in *G* zur Abscheidung kommenden Leuchtölkondensats über *g* nach Kolonne II, deren oberer Teil als Rektifikationsaufsatz wirkt. Das reine Leuchtölkondensat selbst sammelt sich schließlich im Kühler *K* und wird von dort durch Wasserabscheider *D*₂ abgezogen, der Rückstand läuft bei *N* ab.

Die von GRAEFE durchgeführte Entbenzinierung eines Erdöls hat recht befriedigende Ergebnisse geliefert, ebenso die Destillation eines stark asphaltartigen Erdöls; dagegen erforderte die Konzentration eines Erdölrückstandes, bei der es sich um Gewinnung von Erdwachs handelte und jede Zersetzung vermieden werden mußte, so große Mengen hoch überhitzten Wasserdampfes, daß sich eine solche Arbeitsweise nur dann wirtschaftlich gestalten läßt, wenn man für die Wiedernutzbarmachung des Dampfes Sorge trägt. Dieser Forderung hat KUBIERSCHKY in der Weise Rechnung getragen, daß er den auf beispielsweise 400° überhitzten Wasserdampf im Vorwärmer nahezu seine gesamte Überhitzungswärme an das Rohgut abgeben läßt, wobei gleichermaßen die in der Kolonne aus dem Rohgut entwickelten Schmieröldämpfe zur Kondensierung gelangen, da ihre Dampfspannung bei der wenig über 100° liegenden Temperatur nahezu gleich Null ist. Der auf 110–130° abgekühlte Wasserdampf wird durch ein Dampfgebläse dem Überhitzer wieder zugeführt, so daß seine latente Wärme nicht verloren geht. Bei dieser Arbeitsweise hat sich aber wieder die Schwierigkeit gezeigt, daß die Trennung zwischen Öldampf und Wasserdampf nicht so glatt vonstatten geht, wie es die Durchführung des Destillationsprozesses erfordert. Überhaupt wird für die verwickelteren Aufgaben der Erdölindustrie die KUBIERSCHKY-Kolonne kaum verwendbar sein; für die Durchführung einfacherer Destillationsarten mag sie dagegen manche Vorteile bieten (vgl. *Petr.* 6, 2303; 9, 303).

Zur Beseitigung des zersetzenden Einflusses, den die hoch erhitze Kesselwandung auf die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe äußert, hat E. WERNECKE einen eigenartigen, von HODDICK & RÖTHE verbesserten, als Stufenblase bezeichneten Apparat konstruiert, der durch Abb. 281 veranschaulicht wird.

Der Kessel ist zum Unterschied von dem im Bd. III, 13, Abb. 70, wiedergegebenen konisch gestaltet und läuft nach unten in ein zylindrisches, durch eine Platte verschlossenes Bodenstück aus. Die innere Kesselwandung trägt eine Anzahl ringförmiger Rinnen oder Tassen *E*₁ und *E*₂, die durch auswechselbare, angeschraubte Ringe gebildet werden und sich entsprechend der konischen Kesselform nach unten hin verjüngen; die oberen Tassen *E*₁ haben eine geringere Höhe als die unteren *E*₂. Die Zuführung des Erdöls erfolgt durch Stutzen *a*; die Dämpfe der niedrig siedenden Anteile werden durch Rohr *b*, die der höhersiedenden durch die Rohrleitung *DC* abgeführt. Auf Rohr *D* ist ein gefalteter, mit einem Schirm versehener Drahtgazekern aufgesetzt; statt eines Abzugrohrs *D* kann man auch mehrere einbauen. Um den Kessel führen die mit mehreren Schiebern ausgerüsteten Feuerzüge. Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: Das vorgewärmte und entwässerte Erdöl fließt

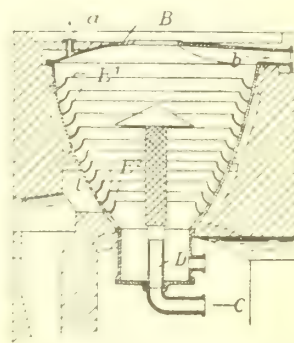


Abb. 281. Stufenblase nach *D. R. P.* 237823.

in die oberste Fasse der Stufenblase, füllt sie und läuft dann in die nächst tiefere und so fort. Sobald das Erdöl aus dem unteren seitlichen Rohr anzufließen beginnt, setzt man die Heizung in Betrieb und regelt nun den Zufluß des Öles und die Wärmezufuhr dergestalt, daß im Vorwärmer die niedrig siedenden Anteile abgetrieben werden, während durch Rohr *b* die Dämpfe der auf Leuchtöl zu verarbeitenden Anteile, durch Rohr *C* die der auf Schmieröl zu verarbeitenden Anteile entweichen und durch das untere seitliche Rohr der Destillationsrückstand abfließt.

Es wird nicht ganz leicht sein, mit Hilfe dieser relativ einfachen Apparatur Erdölraktionen zu erhalten, deren Beschaffenheit den von der Raffinationstechnik zu stellenden Anforderungen genügt (*D. R. P.* 237823).

Ähnliche Bedenken erwecken auch die übrigen bekanntgegebenen Erfindungen auf dem Gebiete der Destillationsapparatur. FR. SEIDENSCHNUR will kleine Mengen des zu verarbeitenden Erdöls in hochüberhitzten Apparaten unter hohem Vakuum und Durchleiten von überhitztem Wasserdampf möglichst vollständig und plötzlich in Dampf verwandeln. Um den dieser Arbeitsweise anhaftenden Mängeln starker Kokkbildung und großen Destillationsverlustes vorzubeugen, wird die Temperatur im Zersetzungskessel während des langsamen Zufließens der zu destillierenden Flüssigkeit zunächst auf 380–400° gehalten und nach stärkerer Zuströmung überhitzten Dampfes auf 420–430° erhöht, sobald die Zuführung des Erdöls beendet ist. 5–10% des Öles sollen dann in Form von Asphalt zurückbleiben. Die Menge des zuzuführenden, auf etwa 500° überhitzten Wasserdampfes muß mindestens 30–40% der Menge des zu destillierenden Öles betragen. Die Trennung der auf verschiedene Fabrikate zu verarbeitenden Destillate soll durch fraktionierende Kondensation erfolgen, bekanntlich ein sehr wenig leistungsfähiges Hilfsmittel (*D. R. P.* 215611 und 215612).

Gemäß einer Erfindung W. KÖHNS soll man gereinigtes, d. h. von Wasser und ungelösten Fremdkörpern befreites Erdöl durch ein Rohrsystem pumpen, das in einem durch überhitzten Dampf geheizten Behälter liegt, u. zw. wird mehr Öl zugepumpt, als am Ende des Rohrsystems austritt; der Überschuß muß ein belastetes Rückschlagventil passieren, so daß also das Öl im Rohrsystem unter einem gewissen Druck steht, der bis zu 20 *Atm.* betragen kann. Das austretende Öl gelangt in zerstäubtem Zustand in einen evakuierten Raum, in dem infolge der großen Druckverminderung eine Verdampfung aller verdampfbaaren Anteile mit stürmischer Heftigkeit erfolgt. Auch hier soll die Scheidung der Destillate durch fraktionierende Kondensation erfolgen (*D. R. P.* 209659 und 215005).

Bei einem von F. RASCHIG konstruierten Apparat zur ununterbrochenen Destillation soll das Erdöl durch 2 oder mehrere hintereinander geschaltete Apparate geführt werden, von denen jeder nachfolgende unter schwächerem Druck gehalten wird, als der vorhergehende.

In ihrer einfachsten Form besteht die Einrichtung aus 2 Apparaten, von denen der erste unter gewöhnlichem Druck, der zweite unter möglichst weit getriebener Druckverminderung arbeitet; beide werden mittels einer Schlange durch überhitzten Dampf geheizt. Das Erdöl wird in gleichmäßigem Strom in den ersten Apparat gepumpt, aus dem die niedrig siedenden Anteile abdestillieren. Der höher siedende Anteil läuft in ein 10 *m* hohes Zwischengefäß, aus dem der zweite ständig evakuierte Apparat das Öl durch ein mindestens 11 *m* langes Rohr ansaugt, u. zw. genau in der Menge, in der es dem Zwischengefäß zulauft. Aus dem zweiten Apparat destillieren die höher siedenden Anteile ab, die nach ihrer Kondensation durch ein 11 *m* langes Fallrohr frei ausfließen. Der kontinuierlich ausfließende Destillationsrückstand wärmt das zu destillierende Erdöl vor (*D. R. P.* 260060).

In der nachstehenden Liste findet man außer den kurz geschilderten patentierten Erfindungen der in Rede stehenden Kategorie noch eine ganze Reihe anderer, die hier nur kurz genannt werden können.

C. DÄSCHNER (*D. R. P.* 143078), Verfahren der kontinuierlichen Destillation behufs Entfernung der leicht entzündlichen Öle. GOLDSTERN (*D. R. P.* 151415), Vorrichtung zur fraktionierten Destillation von Erdöl. J. M. O'NEILL (*A. P.* 754687), Apparat zur Destillation und Reinigung von Rohpetroleum. WILKE & Co. (*D. R. P.* 159028), Destillationsapparat zum Entwässern von Kohlenwasserstoffen. FLACHS (*D. R. P.* 169191), Destilliervorrichtung, System FLACHS. HIRZEL (*D. R. P.* 172224), Verfahren zur kontinuierlichen, fraktionierten Destillation von Mineralölen. F. SEIDENSCHNUR (*D. R. P.* 169952, 215611, 215612), Destillationsapparat zur Verarbeitung von deutschem Erdöl. J. FISCHER (*D. R. P.* 184226), Apparat zur kontinuierlichen Destillation. HUGLO (*D. R. P.* 187694, 191899), Destillationsapparat mit Ruhrwerk und Exhaustor zur Verarbeitung von schwerem Erdöl. HILMER (*F. P.* 376789), Verfahren, durch eine Kombination von Destillatoren die Vorzüge der kontinuierlichen Destillation auf die diskontinuierliche zu übertragen. BARBIT (*D. R. P.* 163385, *F. P.* 322265, 322789, 376352, 379037, 398625), Apparat zur ununterbrochenen Fraktionierung von Kohlenwasserstoffen. KUBIERSCHKY (*D. R. P.* 194567), Kolonnenapparat zur Fraktionierung. KUBIERSCHKY (*D. R. P.* 241667), Apparat zur fraktionierten Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten. KUBIERSCHKY (*D. R. P.* 240878, 243385, 269995), Verfahren zur Destillation von Mineralölen mit überhitztem Wasserdampf. PH. PORGES und L. SINGER (*O. P.* 32906), Destillierblase mit Ölbadrinne zur Verbesserung der kontinuierlichen Destillation von Erdöl. BAUMGÄRTEL (*D. R. P.* 228260), Verfahren zum Entwässern von durch Destillation mit direktem Dampf wasserhaltig gewordenen Kohlenwasserstoffen. W. KÖHN (*D. R. P.* 209659, 215005), Verfahren zur kontinuierlichen fraktionierenden Destillation, bei dem das unter Druck erhitzte Öl zerstäubt wird. WERNICKE und HODDICK & ROTH (*D. R. P.* 201372, 237823), ein im Innern mit ringförmigen Fassen (Rinnen) ausgerüsteter Destillierapparat, bei dem die Verdampfungsfläche tiefe Heizfläche um das Doppelte an Größe übertrifft. GUILLEAUME (*D. R. P.* 240580), Verfahren zur

ununterbrochenen fraktionierten Destillation von Erdöl. J. S. LANG (*A. P.* 954575), Destillierapparat für Mineralöle. KUSCH und TEUBNER (*D. R. P.* 220657), Destillierapparat mit Vorrichtung zur Verhütung ungleichmäßiger Abkühlung und schädlicher Dampfwirbelung. PH. PORGES, L. SINGER und STEIN-SCHNEIDER (*D. R. P.* 249581), Einrichtung zur Destillation von Ölen der Petroleumindustrie unter hohem Vakuum. SCHLIEMANN (*D. R. P.* 227179), unter Vakuum arbeitende Destillierblase für Erdöl etc. COBDEN (*A. P.* 981176), Apparat zum Destillieren und Raffinieren von Erdöl. L. MUNSTER (*D. R. P.* 250578), Einrichtung zum Verdampfen von Erdöl u. dgl. bei der fraktionierten Destillation durch unmittelbare Vermischung des Gutes mit den heißen Verbrennungsgasen einer Feuerung. BÜCHLER (*D. R. P.* 245545), Verfahren zur Destillation von Erdöl mit Wasserdampf. F. RASCHIG (*D. R. P.* 260060), Verfahren und Apparat zur ununterbrochenen Destillation. TRUMBLE REFINING CO. (*D. R. P.* 261641), Vorrichtung zum Verdampfen von Flüssigkeiten unter Druck. W. C. KÖHLER, L. LINK und STANDARD OIL CO. (*A. P.* 1084016), Apparat zum Destillieren. L. STEIN-SCHNEIDER (*D. R. P.* 270832), Apparat zum Destillieren und Mischen von Erdöl etc. CHS. R. EWING und STANDARD OIL CO. (*A. P.* 1083998), Petroleumdestillierapparat. CH. B. FORWARD (*A. P.* 1088693), Anlage zum kontinuierlichen Destillieren von Erdöl etc. T. DELORT (Belg. P. 264536), Apparat zur Destillation von Erdöl. v. GRÖLING (*E. P.* 10213:1913), Destillieren und Kracken von leichten und schweren Kohlenwasserstoffdruckständen und Apparat dazu. J. W. VAN DYKE, W. M. IRISH und THE ATLANTIC REFINING CO. (*A. P.* 1095438), Destillieren von Erdöl und Apparat dazu.

Im vorstehenden sind die anscheinend wichtigeren, die Destillation des Erdöls betreffenden Patente aus dem letzten Jahrzehnt zusammengestellt; ein maßgebendes Urteil zu fällen, ist natürlich in vielen Fällen ganz unmöglich. Unter den berücksichtigten Erfindungen mag viel Spreu, unter den nicht berücksichtigten manches Weizenkorn sich finden, doch ist nach den vorliegenden Erfahrungen ersteres wahrscheinlicher als letzteres. Infolge der starken Steigerung der Benzinpreise hat sich das Heer der Erfinder auch der Aufgabe zugewendet, die höher siedenden Erdölkohlenwasserstoffe durch Zersetzungsdestillation in niedrig siedende überzuführen. Die bis jetzt erzielten Erfolge scheinen nicht sehr ermutigend zu sein; jedenfalls würde es zu weit führen, auch auf diese neueste Art der Erdölverarbeitung, die übrigens viel Ähnlichkeit mit der oben geschilderten Zersetzungsdestillation zur Gewinnung von Leuchtöl besitzt, hier näher einzugehen.

Als Beispiele seien folgende angeführt: CH. W. TURNER (*F. P.* 451162) will Erdöl mit Wasserdampf in Schlangenrohren überhitzen, wobei der nach der Gleichung $2H_2O + C = 2H_2 + CO_2$ frei werdende Wasserstoff Leichtöle (Benzin) bilden soll. Nach einem Verfahren der Firma THE NEW OIL REFINING PROCESS LTD. soll man Erdöl (3 T.) und Wasser (1 T.) in eine feuerfeste, auf 540–650° erhitzte, von Luft befreite Retorte einleiten, die mit Kupfer, Aluminium, Tonerde, Bauxit, Kohlenstoffeisen oder deren Gemischen gefüllt ist (*F. P.* 451471). Nach H. ZERNINGS Verfahren (*F. P.* 452919) wird Petroleum mit natürlichen Erdölgasen oder solchen Gasgemischen gesättigt, die durch Verdampfen eines Gemisches von Petroleum (6–10 T.) mit Wasser (1 T.) als katalytischer Substanz erhalten, durch Überleiten in ein glühendes Rohrsystem dissoziiert und unter Kondensation von Wasser, Öl und Teer abgekühlt worden sind. Das spez. Gew. des Petroleums wird dadurch von 0,795 auf 0,775, der Siedepunkt um 10° herabgemindert.

Die das Gebiet der Rektifikationsapparatur betreffenden Erfindungen des letzten Jahrzehnts zu besprechen, darauf muß ebenfalls verzichtet werden. Einstweilen scheint der HECKMANN-Apparat (vgl. oben) nach wie vor das Feld zu behaupten, und es ist nicht wahrscheinlich, daß er so bald verdrängt werden wird. Um aber nicht gänzlich die anscheinend wichtigeren, bekanntgewordenen Verbesserungsvorschläge zu ignorieren, seien die Namen der Erfinder und die Nummern der Patente unter Beifügung von Stichwörtern angeführt.

M. O. PERRIER (*D. R. P.* 167584), Rektifikationsapparat mit wagrechter Anordnung. F. CALMONT (*D. R. P.* 143445), Rektifikationsverfahren. O. ZABEL (*D. R. P.* 195234), Dephlegmator. DAMPFKESSEL- UND GASMOTORFABRIK BRAUNSCHWEIG (*D. R. P.* 200929), Destillierblase mit Kolonne. L. SINGER (*D. R. P.* 153422), Apparat zur Benzinrektifikation. DEININGER (*D. R. P.* 190784), Rektifikationsapparat. E. GUILLEAUME (*D. R. P.* 193186), Rektifikationsapparat mit Berieselungsplattenanordnung. ILGES (*D. R. P.* 193737), mit Kugeln und Kühlröhren gefüllter Dephlegmator. AUSTRIITZ (*D. R. P.* 195185), Rektifizierapparat mit Flüssigkeitsberieselung. DEIMLER (*D. R. P.* 183828), Destillationsaufsatz. PAMPE (*F. P.* 384775 und 384776), Kolonnenaufsatz. VALLAT (*D. R. P.* 229140), Rektifikations säule mit der Aufkochkapseln überdeckenden Hauben. PONOMAREFF (*D. R. P.* 193216), Apparat zur Rektifikation. HAGER und GEBAUER (*D. R. P.* 200980), Rektifikationsapparat. UHLMANN (*D. P. a. H.* 3172), Zwischenboden für Destillationskolonnen. HAMBURGER (*D. R. P.* 200702), mit Kolonnenboden versehene Destilliervorrichtung. PLEYTE (*O. P.* 45896), Rektifikationskolonne für Benzin.

Auch auf dem Gebiet der Raffination der Erdöldestillate ist an Verbesserungsvorschlägen kein Mangel. Unter den schon seit langer Zeit neben der

wasserstofften) gesättigte Schwefligsäure enthält. Man setzt die Operation des Durchrieselns fort, bis erfahrungsgemäß der weitaus größte Teil der Carbüre von der Schwefligsäure gelöst ist; rumänische Destillate erfordern bei einer Arbeitstemperatur von -10° ein Mengenverhältnis von Destillat zu Schwefligsäure wie 1:1,3. Der Vorgang des Durchrieselns ist ebenso wirksam wie oftmaliges Ausschütteln mit kleinen Anteilen Schwefligsäure und natürlich außerordentlich viel einfacher. Eine rückläufige Diffusion ist umso weniger zu befürchten, als während des Durchrieselungsvorgangs bereits mit dem Ablassen der zum Absitzen gelangten Schwefligsäure begonnen werden kann.

Die carbürhaltige Schwefligsäure fließt nach Passierung des Wärmeaustauschapparats 4 in den Verdampfer 6, das mit Schwefligsäure gesättigte Raffinat nach Passierung des Wärmeaustauschapparats c in den Verdampfer d. Durch Erwärmung mittels Dampfschlange und Druckverminderung (Evakuieren) wird die Schwefligsäure von den Carburen einerseits, dem Raffinat andererseits getrennt in dem Maße, daß in den Carburen ein Rest von nur 0,4%, im Raffinat ein solcher von 0,2% Schwefligsäure verbleibt, die durch Auswaschen mit Wasser beseitigt werden. Mehr als 90% der angewendeten Schwefligsäure strömen kraft eigenen Druckes in den Kondensator, aus dem sie nach erfolgter Verflüssigung in den Ausgleichsbehälter a zurückfließen; der durch das Evakuieren der Destilliergefäße 6 und d abgezogene Rest wird durch den Kompressor f in den Kondensator e gedrückt, in diesem ebenfalls verflüssigt und in den Behälter a übergeführt. Die Arbeit des Kühlens von Destillat und Schwefligsäure in den Tanks 3 und b und die etwaige Nachkühlung beider Flüssigkeiten im Mischer 5 leistet eine Kältemaschine, deren Kompressor h und Kühler g schematisch gezeichnet sind.

Der ganze Raffinationsvorgang erfolgt in geschlossenen Behältern, so daß der Verdunstungsverlust sehr gering ist. Infolge des Wärmeaustausches in den Apparaten 4 und c ist auch die Aufwendung an Kühlarbeit nicht erheblich, sofern die Apparatur gegen Wärmeaustausch an die umgebende Luft gut geschützt ist; außer der Deckung des Kältebedarfs ist nur noch die Wärme für die Verdampfung der Schwefligsäure und für den Pumpenbetrieb zu liefern. Die Bedienung ist sehr einfach; für eine Anlage mit einer Kapazität von 62 t pro Tag sind 3 Arbeiter erforderlich. Die gesamten Kosten für die Raffinierung von 100 kg Leuchtöledestillat (allgemeine Betriebs- und Materialkosten) betragen 0,436 M.

Nach dem Urteil C. ENGLERS und UBELLOHDES, die den technischen Wert des EDELEANUSchen Verfahrens durch Versuche im Laboratorium und im Großbetriebe eingehend geprüft haben, ist seine wirtschaftliche Bedeutung in dem Umstand begründet, daß man durch seine Anwendung aus minderwertigem, weil nur ungenügend raffinierbarem Rohmaterial, wie es die aus rumänischen, galizischen, indischen, sowie aus manchen russischen und amerikanischen Erdölsorten gewonnenen Destillate darstellen, Leuchtöle zu fabrizieren vermag, die den besten bekannten Sorten gleichzustellen sind. Das neue Bahnen einschlagende EDELEANUSche Raffinationsverfahren liegt — so sagen die genannten Forscher — in technisch vollendet durchgearbeiteter Form vor, und es eröffnet weite Perspektiven für die Behandlung der gesamten Erdöledestillate (vgl. *Z. angew. Ch.* 1913, I, 177).

- Ein von dem genialen Erfinder H. FRASCH (A. P. 950272) ersonnenes Verfahren, aus gewissen carbürreichen Erdöledestillaten durch Waschung mit Alkohol brauchbare Leuchtöle zu gewinnen, scheint sich nicht bewährt zu haben. Auch von den überaus zahlreichen Vorschlägen zur Desodorisierung und Desulfurierung der Erdöledestillate haben, wie es scheint, nur sehr wenige Erfolge aufzuweisen; von der berühmten FRASCHschen Erfindung der Entschwefelung mittels eines Gemenges von 75 T. Kupferoxyd, 15 T. Bleioxyd und 10 T. Eisenoxyd war ja bereits die Rede. CL. J. ROBINSON (A. P. 910584) empfiehlt als Entschwefelungsreagens 98% Monohydrat enthaltende Schwefelsäure, H. SP. BLACKMORE (D. R. P. 187650) Calciumcarbid, A. P. AMEND (A. P. 747348) Kupfersalz in alkalischer Lösung, F. F. COLIN und A. P. AMEND (A. P. 723368) Hypochlorit in alkalischer Lösung in Gegenwart von Manganoxhydroxyd, GEWERKSCHAFT MESSEL (D. R. P. 181063) basische Eisenoxysalze organischer Oxy-carbonsäuren, z. B. Milchsäure, WALKER und THE MAAS & WALDSTEIN CO. (A. P. 955372) trockenes Kupferchlorid und anschließend eine Lösung von Natriumplumbat.

Als Desodorisierungsmittel hat man die Verseifung nach Zusatz von Fettsäuren unter Beigabe von Tannin, die Behandlung mit Chlorkalk, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Bisulfit, Quecksilberchlorid, Eisenmanganchromsalzen, ammoniakalischer Kupfersalzlösung, Leiten der Dämpfe mit einem Wasserstoffstrom über katalytisch wirkende Metalle, Zusatz von Formaldehyd, Aceton u. s. w. vorgeschlagen. Vielfach sucht man auch durch Zusatz von Riechstoffen den Geruch der Erdölprodukte zu verbessern und benutzt hierzu Neroli-, Citronell-, Bergamott-, Eucalyptus-, Orangenblüten-, Bittermandel-, Sandelholz-, Fenchel-, Lavendel-, Kümmel-, Fichtennadel-, Terpentinöl, ferner Cumarin, Amylacetat u. s. w. Natürlich spielt hierbei der Zweck, dem das Erdölprodukt dienen soll, eine wesentliche Rolle.

Zur Verdeckung der Fluorescenz der Mineralöldestillate, um sie „scheinlos“ zu machen („Entscheinen“), wie es in der Technik heißt, verwendet man eine Reihe gelber Verbindungen, insbesondere Dinitronaphthalin (Fluorin), ferner Jaune anglaise, Ölgelb 416, Chinolingelb, Valeopal, Defluorescin, Dytol, Antiopal. Auch stellt man rotgefärbte Leuchtöle und braungefärbte Schmierpräparate her.

Schließlich mögen noch einige der Vorschläge angeführt werden, welche die Abscheidung asphaltartiger Anteile aus dunklen, dickflüssigen Mineral-schmierölen betreffen.

C. DÄSCHNER (*D. R. P.* 121690 und 124980) benutzt für diesen Zweck hoch siedende Fuselöle bzw. Amylalkohol oder alkoholische Natronlauge, DIAMAND (*D. R. P.* 173616 und 176468) ein Gemisch von Fuselöl und Benzin, C. KÖTTNITZ (*D. R. P.* 191839) Essigsäureäthylester, D. HOLDE (*D. R. P.* 185690) Benzin, M. LANDSBERG (*D. R. P.* 166452) Aceton und seine Homologen. Wie es scheint, haben diese und andere den gleichen Zweck verfolgende Raffinationsverfahren keinen Eingang in den Großbetrieb finden können, in erster Linie wohl wegen ihrer Kostspieligkeit.

5. Verarbeitung der Abfallprodukte.

Als besonders schwieriges Problem der Erdölindustrie gilt die Verarbeitung der Abfallprodukte, unter welcher Bezeichnung man in erster Linie die Abfallsäure (Harzsäure, gebrauchte Schwefelsäure), die Abfallauge (gebrauchte Natronlösung) und die Abwässer versteht.

Die Abfallsäure ist, sofern Schwefelsäure als Raffinationsreagens in Betracht kommt, ein Gemisch von asphaltartigen Stoffen, Ätherschwefelsäuren, Sulfosäuren, Sulfonen und anderen schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffderivaten, Schwefligsäure und überschüssiger Schwefelsäure. In Raffinerien, die an größeren Wasserläufen gelegen sind, pflegt man die von den öligen Anteilen getrennte Säure kurzerhand fortlaufen zu lassen und den als „Säurekok“ oder Öl erhaltenen, ev. brikettierten organischen Anteil zu verheizen. Am einfachsten ist wohl das Erhitzungsverfahren, bei dem die Abfallsäure in verbleiten Behältern durch Heizdampf erwärmt wird, der größte Teil des organischen Anteils scheidet sich dann als kokartige Schicht auf der schwarzen Säure ab. Nach dem Erkalten läßt man die Säure ablaufen und wäscht dann den Säurekok mehrere Male, indem man den Behälter einfach mit Wasser füllt und dieses wieder abfließen läßt. Die mit Stemmeisen losgebrochene kokartige Masse wird zum Trocknen ausgebreitet und dann verheizt. Die Säure überantwortet man dem Flußlauf, sofern sie nicht -- etwa zur Superphosphatfabrikation, zur Salzsäure- und Glaubersalzgewinnung oder ähnlichen Zwecken -- verwertet werden kann. Bei dieser Art der Verarbeitung entweichen große Mengen Schwefligsäure, so daß man für deren Beseitigung Sorge tragen muß. Die verbleiten, mit Doppelwandung versehenen, eisernen Scheidungsgefäße, denen man eine kastenförmige Gestalt gibt, pflegt man, da sie dem Verschleiß sehr stark ausgesetzt sind, aus minderwertigem „Abfallmaterial“ herzustellen. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man der Abfallsäure eine Lösung von Chilesalpeter in erfahrungsgemäß bemessener Menge zusetzt und die Mischung erhitzt; man erhält dann eine als Heizöl verwendbare obere Schicht und verdünnte, Natriumsulfat enthaltende Schwefelsäure, die sich bequem konzentrieren läßt. In californischen Raffinerien, in denen das Erdöl mit einem hohen Prozentsatz anhydridhaltiger Schwefelsäure raffiniert werden muß, führt man, wie schon erwähnt, die Abfallsäure, ev. nach Zusatz geeigneter organischer Stoffe, durch Erhitzen in Schwefligsäure und diese nach dem Kontaktverfahren in Schwefelsäureanhydrid über.

Wenn man den größten Teil der organischen Stoffe durch einfache Verdünnung der Abfallsäure abscheidet, so ist, ebenso wie bei der Scheidung durch Erhitzung, zu beachten, daß die verschiedenen Abfallsäuresorten, also die von der Raffination

des Benzins, des Leuchtöls, des Schmieröls und ev. des Paraffins stammenden, im Gemisch verarbeitet werden müssen, da man andernfalls bei der getrennten Behandlung der Schmieröl- oder Paraffinabfallsäure schwierig traktable und schwer zu verwertende Massen erhält; allerdings hat man versucht, diese zähen Säureharze durch Mengen mit Ätzkalk in asphaltartige Produkte überzuführen, ob mit Erfolg, ist unbekannt. Da bei dem Verdünnungsverfahren gleichsam der entgegengesetzte Weg eingeschlagen wird wie beim Erhitzungsverfahren, hier Verkokung der organischen Substanz durch starke Einwirkung der Schwefelsäure, dort möglichste Vermeidung einer solchen Wirkung, so soll man einerseits die Verdünnung sofort nach dem Ablassen der Abfallsäure vom Raffinationsbehälter vornehmen und andererseits durch allmähliches Zumischen des Wassers zur Abfallsäure stärkere Erwärmung des Gemisches verhüten.

Bei dem Neutralisationsverfahren handelt es sich darum, die Schwefelsäure an eine Base zu binden zur Erzielung verkaufsfähiger Produkte; als Beispiel sei angeführt die Herstellung von Eisenvitriol durch Einwirkung der Abfallsäure auf Eisenabfälle, auch die Fabrikation von Glaubersalz wäre hier zu erwähnen. Diese Regenerierungsart scheint aber ziemlich ergebnislos geblieben zu sein.

Von Interesse ist dagegen ein anderes Regenerierungsverfahren, das in einer von H. H. NIEDENFÜHR für Bakuer Raffinerien entworfenen Anlage ausgeübt wird. Zunächst wird eine auf der Verschiedenheit des *spez. Gew.* beruhende Scheidung zwischen Öl und Säure vorgenommen, u. zw. behandelt man die von der Leuchtölraffination stammende Abfallsäure getrennt von der bei der Raffination der Schmieröle gewonnene, weil es sich im ersteren Fall nur um eine Scheidung zwischen unverändertem Leuchtöl und einer Lösung von Säureharz in Schwefelsäure handelt, während sich bei der Erwärmung der Schmierölabfallsäure drei Schichten bilden, nämlich eine untere, aus viel Schwefelsäure und wenig Säureharz bestehende, eine mittlere, viel Säureharz und wenig Schwefelsäure enthaltende, und eine obere Schicht unveränderten Schmieröls. Die Scheidung der Abfallsäure von der Leuchtölraffination durch Verdünnung erfolgt in der Kälte, u. zw. wird nur so weit verdünnt (auf 30° Bé.), daß das abgeschiedene Säureharz auf der Säure schwimmt. Bei der durch Erwärmung unterstützten, gleichfalls durch Verdünnung bewirkten Scheidung der Abfallsäure von der Schmierölraffination setzt man mehr Wasser zu, damit sich die verdünnte Säure (von 20° Bé.) über dem spezifisch schwereren Harz abscheidet. Zunächst muß nun das in der abgeschiedenen Säure noch vorhandene Säureharz verkohlt werden, was durch Erhitzen in Bleipfannen auf 140–150° geschieht unter Konzentrierung der Säure von 25–30° Bé. auf etwa 60° Bé. Will man diese Säure noch weiter (auf 66° Bé.) konzentrieren, um sie für Raffinationszwecke verwenden zu können, so muß man sie zunächst zur Abscheidung der verkohlten Säureharze wieder mit Wasser verdünnen (auf etwa 25° Bé.) und dann wieder konzentrieren, u. zw. am zweckmäßigsten mittels des KESSLER-Apparats, bei dem ein die Oberfläche der Säure bestreichender erhitzter Gasstrom die Verdampfung bewirkt. Die Temperatur steigt während der Konzentration nicht über 170°, die den Apparat verlassende *konz.* Säure ist höchstens 125° warm.

Die Verwertung des abgeschiedenen Säureharzes ist recht schwierig; man kann es — was übrigens bei dem von der Schmierölraffination stammenden zähen Material sehr lästig ist — entweder durch Auswaschen entsäuern und als Teer-surrogat, Imprägnierungsöl u. dgl. zu verwerten suchen, oder man läßt es ungewaschen und führt es durch Erhitzen in eine als Heizmaterial zu benutzende kokartige Masse über. Die weniger dickflüssigen Anteile des Säureharzes kann man auch direkt den

Heizöl zusetzen, sofern solches benutzt oder verkauft wird. Das Entsäuern durch Auswaschen wird auch wohl in der Weise bewirkt, daß man das zähe Säureharz unter Einleiten von „direktem“ Dampf mit Kreidepulver mischt und die durch die entwickelte Kohlensäure aufgeblähte Masse mit Wasser behandelt. Daß dieser ganze kostspielige Regenerierungsprozeß nur dann rentabel sein kann, wenn der Preis der Schwefelsäure sehr hoch ist, leuchtet wohl ohne weiteres ein.

Von den zahlreichen anderen in Vorschlag gebrachten Regenerierungsverfahren seien folgende kurz erwähnt: V. J. RAGOSIN und DVORKOVITZ wollen unmittelbar aus der schwarzen Säure – also nicht über den Umweg der Herstellung von Eisenvitriol – rauchende Schwefelsäure erzeugen, indem sie die Abfallsäure mit Eisenoxyd mischen, das Gemisch trocknen, pulverisieren und in geeigneten Öfen einer Temperatur von 300–350° aussetzen. WALTER schlägt vor, durch Erhitzen der Säure mit Koks Schwefligsäure und dann weiter auf dem Wege der Absorption der empyreumatischen Stoffe durch Paraffinöl und des Leitens der Dämpfe durch eine mit Koks beschickte glühende Porzellanröhre Schwefel darzustellen. R. WISCHIN hat folgendes Verfahren ausgearbeitet: Durch Destillation der Abfallsäure mit Koks wird Schwefligsäure entwickelt, die man in Abfallaugen leitet; es entsteht Natriumbisulfit, während sich Naphthensäuren abscheiden. Das Natriumbisulfit spaltet man durch Erhitzen in Schwefligsäure und Natriumsulfit, dieses führt man mittels Bariumcarbonat und Kohlensäure in Bariumsulfid und Natriumbicarbonat über, und aus letzterem stellt man mittels Kalkmilch Ätznatron her. Bariumsulfid führt man durch Glühen mit Koks in Schwefelbarium und dieses durch Behandlung mit Kohlensäure in Bariumcarbonat über. Nach OSTREJKO soll man die teilweise regenerierte Abfallsäure vor der letzten Konzentration mittels energisch wirkender Kohle entfärben. Ferner ist empfohlen, die Abfallsäure zu verwenden zur Abspaltung von Salz-, Salpeter- oder Essigsäure, zur Aufschließung phosphorhaltiger Düngemittel, zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus stickstoffreichen Abfällen (Lederabfälle, Woll- und Haarabfälle, Hornmehl, Schlachthausabfälle u. s. w.), zur Herstellung von Asphalt, Bitumen und Lacken aus den verharzten Erdölteilen (vgl. *Ch. Ztg.* 1904, 1153; *Z. angew. Ch.* 1897, 592; *Petr.* 6, 1045). H. BLACHER und ST. STENCEL lassen die von der Hauptmenge des Säureharzes befreite, immer noch 2–3% organischer Bestandteile enthaltende schwarze Säure in zum Sieden erhitzte konz. Schwefelsäure, durch die ein Luftstrom geleitet wird, einfließen, wobei die Temperatur der siedenden Säure konstant bleiben soll. Die überdestillierende, von organischen Anteilen befreite Schwefelsäure wird konzentriert. Die Verwendung reiner starker Schwefelsäure ist nur zur Einleitung des Oxydationsvorgangs erforderlich (*D. R. P.* 221615). G. SCHILDHAUS und C. CONDREA, bzw. die STEAUA ROMANA haben eine ziemlich komplizierte Apparatur zur Überführung der Abfallsäure in die 3 in verwertbarer Form erhaltenen Produkte Schwefligsäure, flüssige Kohlenwasserstoffe und Koks ersonnen (*D. R. P.* 221655). In der NOBELSchen Raffinerie in Baku stellt man durch Zusatz von Schwefelsäureanhydrid zu der regenerierten, nur auf 52–54° *Bé.* konz. Abfallsäure Schwefelsäure von 66° *Bé.* her. Die Abfallsäure von der Schmierölraffination wird in einer Asphaltfabrik mit Dampf ausgekocht, wodurch man verdünnte Schwefelsäure und auf Asphalt zu verarbeitendes Säureharz gewinnt. Von anderen zahlreichen Erfindern, die sich mit der Regenerierung der Abfallsäuren beschäftigt haben, seien nur die Namen und die Nummern ihrer Patente angeführt: Z. FRIEDLAND und LJUBOKARSKI (Russ. Priv. 6631 [1902]); R. WISCHIN (Russ. Priv. 8569 [1904]); J. FLEISCHER (*D. R. P.* 182246); J. KUSCH (*D. R. P.* 181255); GRAY (*A. P.* 923427); STOLZENWALD (*D. R. P.* 212000 und 213589); PFEIFFER-FLEISCHER (*Ö. P.* 43739); C. J. ROBINSON (*A. P.* 1014520); J. C. BLACK und M. L. CHAPILL (*A. P.* 1031413); RÜTGERSWERKE A.-G. (*D. R. P.* 261777); A. GELLEN (*A. P.* 1063028); BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPY (*D. R. P.* 207763); PH. PORGES, L. SINGER und H. STRACHE (*Ö. P.* 61088); L. LANDSBERG (*D. R. P.* 267126 und 267963); J. WIESNER (*Ö. P.* 3833 [1913]).

Diese Liste ist noch nicht erschöpfend; aber es kann dabei umso eher sein Bewenden haben, als die große Mehrzahl dieser Vorschläge wohl nicht zu praktischen Erfolgen geführt hat. Es ist ja für den Einzelstehenden nicht möglich, sich in jedem Fall über den Wert eines technischen Verfahrens und besonders derartiger Regenerierungsmethoden ein einigermaßen verlässliches Urteil zu bilden, da sich an der einen Betriebsstätte ein solches Verfahren als völlig unrentabel erweisen kann, mit dem an einer andern befriedigende Erfolge erzielt werden. Aber nach den bisherigen Erfahrungen ist es geboten, den gerade auf diesem Sondergebiet zahlreich sprießenden Erfinderblüten mit skeptischer Vorsicht zu nahen. Übrigens kann ja in den weitaus meisten Fällen von einer Rentabilität dieser Verfahren überhaupt keine Rede sein; es handelt sich eben nur darum, sich eines lästigen Abfallproduktes ohne allzu große Kosten zu entledigen.

Günstiger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Abfallaugen, von deren beiden wesentlichen Komponenten früher das Natron, jetzt die Naphthensäuren im Mittelpunkt des Interesses standen bzw. stehen. Vielerorts begnügt man sich damit, die Abfallaugen mit den Raffinationswaschwässern und anderen Abwässern in Klärbassins

zu leiten, sie durch Zusatz von Abfallsäure anzusäuern und das zur Abscheidung gelangte ölige, Naphthen- und andere Erdölsäuren enthaltende Produkt abzuschöpfen und zu verbrennen. Die Gewinnung von Ätznatron, die in viele russische Raffinerien eingeführt war, scheint man nach den neuerdings hierüber vorliegenden Angaben als unrentabel aufgegeben zu haben; dagegen macht die Gewinnung des naphthensauren Natriums durch Aussalzen der auf eine gewisse Konzentration gebrachten Abfallauge und die Verwendung der Naphthensäuren zur Herstellung billiger Seifen entschieden Fortschritte.

Die Rückgewinnung des Natrons, die bei geeigneter Ummodelung des Verfahrens vielleicht wieder praktische Bedeutung erlangen könnte, erfolgt in 4 Stadien, nämlich: 1. Eindampfen in offenen Pfannen mit Unterfeuerung bis zu dicklicher Konsistenz; 2. weiteres Eindicken in einem mit Oberfeuerung versehenen Muffelofen, so daß die Masse beim Erkalten zu einer festen, seifenähnlichen Substanz erstarrt; 3. Veraschen dieser Seife, wobei Natriumcarbonat hinterbleibt; 4. Auflösen des letzteren und Kaustizieren der Sodalösung. Die Abfallauge passiert 3 etagenmäßig eingemauerte, schmiedeeiserne Pfannen, gelangt dann in einen Muffelofen mit muldenförmiger Sohle, in der mittels einer durch Heizöl gespeisten Oberflamme die weitere Eindampfung erfolgt, bis die Masse in lange, rinnenartige Blechformen, in denen sie sofort erstarrt, abgelassen werden kann. Sie wird dann in Briketts zerschnitten und zur Beheizung der zur ersten Eindampfung dienenden Pfannen verwendet.

Die Gewinnung des als rohe Naphthensäuren bezeichneten Gemisches von Erdölsäuren, die bei der Behandlung der gesäuerten Erdölestillate mit Natronlauge von dieser gebunden werden, erfolgte früher durch Ansäuern der Abfallauge und Auswaschen mit salzhaltigem Wasser (Meerwasser); man klärte das abgeschiedene Öl durch Absitzenlassen in der Wärme und verkaufte es unter dem Namen „Bakusine“ als geringwertiges, die Maschinenteile sehr bald angreifendes Schmiermaterial. Größeren Erfolg hat man mit den durch Aussalzen aus den Abfallaugen gewonnenen Naphthensäuresalzen erzielt, die im Gegensatz zu der mit Natronlauge eine nicht schäumende innige Emulsion bildenden Bakusine ein schäumendes Seifensurrogat geben und als solches auch ausgedehnte Verwendung finden. Die dieses Surrogat fabrizierenden Betriebe sind durch Rohrleitungen mit den Erdölraffinerien verbunden, so daß die häufig noch erhebliche Mengen raffinierten Erdölestillats enthaltenden Abfallaugen ihnen direkt zugepumpt werden können. Man dampft diese vom raffinierten Öl getrennten Laugen in mit Dampfschlangen versehenen Pfannen unter Zusatz von Kochsalz, das, in Säcke oder Körbe gefüllt, in die Flüssigkeit eingehängt wird, so daß es sich allmählich auflöst, und unter stetem Umrühren mit einem hölzernen Spatel so weit ein, bis die naphthensauren Salze sich ausscheiden. Das Salzwasser wird dann abgelassen, das Seifensurrogat eingedampft, bis es einigermaßen transparent geworden ist, dann in Holzbottiche gefüllt und versendet. Bei dieser Fabrikation handelt es sich in erster Linie um die Abfallaugen von der Leuchtölraffination; doch setzt man dem aus diesen gewonnenen Seifensurrogat die aus den Abfallaugen der Schmierölraffination durch Aussalzen gewinnbaren Naphthensäuresalze in gewissem Prozentsatz zu (*Z. angew. Ch.* 1911, 2085; 1914, 2; *Petr.* 3, 571).

Erwähnt sei noch, daß laut *D. R. P.* 145749 L. GURWITSCH die Abfallauge auf elektrolytischem Wege verarbeiten will, während GOLDSTERN die Darstellung fester geruchloser Körper aus der Abfallauge von der Schmierölraffination durch Behandlung der mittels Aussalzens gewonnenen kolloidalen Substanzen mit heißer Luft und überhitztem Dampf in Gegenwart starker Lauge ins Auge gefaßt hat (*Ö. P.* 34303).

Ein Schmerzenskind der Erdölraffinerie ist ferner das Abwasserproblem. Man unterscheidet 3, wenn angängig, getrennt zu behandelnde Abwässersorten,

namlich: 1. die unter normalen Verhältnissen der Reinigung nicht weiter bedürftenden Abwässer (Kühlwasser, Kondenswasser u. s. w.), die man aber gleich dem Niederschlagswasser vor ihrer endgültigen Fortführung aus dem Fabrikbereich einen großen Behälter (Klarbecken) passieren lassen soll, in dem sich mitlaufendes Öl abscheiden kann; 2. die Abwässer, die durch Kondensation des zur Unterstützung der Destillation dienenden überhitzten Wasserdampfes entstehen; man läßt sie nebst den Abwässern aus den Kühl-, Preß-, Schweiß- und Gießräumen der Paraffinfabrikation ein System nach Art der Florentiner Flaschen wirkender Behälter passieren, da sie normalerweise Öl bzw. Paraffin mitführen, dessen Abtrennung aber leicht zu erzielen ist; 3. die Abwässer, bei denen infolge emulsionsartiger Bindung die Trennung des Wassers vom Öl Schwierigkeiten bereitet. In erster Linie sind hier die Waschwässer von der chemischen Raffination zu nennen, aber auch das aus dem Erdöl sich abscheidende, schlammhaltige Wasser gehört hierher. Um bei diesen Abwässern eine einigermaßen reinliche Scheidung zwischen Öl und Wasser herbeizuführen, bedarf es einer umfangreicheren, energischer wirkenden Apparatur, als bei den Abwässern der ersten und zweiten Kategorie. Man benutzt ein System von Absitzbehältern (Klarbecken), u. zw. entweder Erdbassins, oder man stellt die Umfassungswände aus Ziegelmauerwerk und Zementmörtel her. Eingebaute Scheidewände, die an ihrer Basis mit einem Durchlaß versehen sind, lassen nur das Wasser, nicht das abgeschiedene Öl von einem Klarbecken zum andern gelangen. In das letzte Becken, in dem sich das am hartnäckigsten emulgierte Öl abscheiden soll, baut man zweckmäßigerweise Filter ein, durch die das Wasser von oben hindurchrieselt. Das abgeschiedene Öl fließt entweder selbsttätig durch Röhren ab, oder es wird abgeschöpft bzw. durch eine Pumpvorrichtung in einen Behälter gepumpt, aus dem das mitgeführte Wasser abgelassen werden kann. Da sich die in alkalischem Wasser emulgierten Ölteilchen nur sehr langsam abscheiden, so pflegt man den Abwässern durch Zusatz von Abfallsäure oder von regenerierter Säure eine schwach saure Reaktion zu geben. Zwingen die örtlichen Verhältnisse zu äußerster Sparsamkeit im Wasserverbrauch, so benutzt man das durch Kondensation von Wasserdampf gewonnene „Kondenswasser“ wohl aufs neue zur Dampfkesselspeisung, muß dann aber in peinlichster Weise für seine völlige Entölung Sorge tragen, da schon kleine, in den Dampfkessel gelangende Ölmengen zu Betriebsstörungen Veranlassung geben können. Zur Rückkühlung des wieder zu benutzenden warmen „Kühlwassers“ dienen Kühlteiche, Gradierwerke oder Kaminkühler. Wie man sieht, muß sich die Lösung der Abwasserfrage ganz den örtlichen Verhältnissen anpassen. In Galizien hat man schon vor längerer Zeit behördlicherseits Vorschriften über die Reinigung der aus Petroleumraffinerien stammenden Abwässer ausgearbeitet (*Petr.* 5, 1237). Auch auf DONATHS Aufsatz über die Reinigung der Abwässer aus Erdölraffinerien sei hier hingewiesen (*Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1906, 82).

In aller Kürze mag auch ein von H. BAUER und J. FLEISCHER erfundenes, aber anscheinend nicht zur Patentierung gelangtes Verfahren zur systematischen Reinigung der Fabrikabwässer der Erdölraffinerien erwähnt werden, mittels dessen alle emulsionsbildenden Bestandteile quantitativ aus dem Wasser entfernt und wiedergewonnen werden sollen. Abweichend von der bisherigen Reinigungsweise, Zersetzung der alkalischen Wässer durch Säurezusatz und Nachbehandlung mit Kalk bis zur alkalischen Reaktion, sollen zuerst die alkalischen Abwässer allein gereinigt und dann mit den sauren Abwässern in dem Maße vereinigt werden, daß die Reaktion alkalisch bleibt; das entstandene Natriumsulfat soll aussalzend wirken, die ausgeschiedenen naphthensauren Natriumsalze sollen verwertet werden. Hierzu ist zu bemerken, daß das

schwierigste Problem der Abwasserfrage die Beseitigung der sauren Abwässer bzw. der Abfallsäure ist, und daß dieses Problem durch das in Rede stehende Verfahren nicht berührt wird; denn zur Neutralisation der produzierten Abfallaugen genügt schon ein relativ geringer Teil der zu beseitigenden Abfallsäuren (vgl. *Petr.* 8, 73, 860).

VI. Verwendung.

1. Das Erdöl.

Das Erdöl als solches findet Verwendung als Heiz- und Leuchtmaterial; als Treiböl, als Staubbindingsmittel und zur Befestigung von Straßenoberflächen, als Scheidungsmittel bei der Erzaufbereitung sowie zu manchen anderen Zwecken, die hier nicht sämtlich aufgezählt werden können; auch als Arzneimittel wird das Erdöl noch immer geschätzt. Natürlich wird man im allgemeinen die Erdölsorten, deren Verarbeitung wertvolle Produkte zu liefern vermag, nicht den genannten, ziemlich untergeordneten Verwendungszwecken zuführen; indessen spielen hier Verhältnisse mannigfacher Art, besonders die örtlichen, häufig eine ausschlaggebende Rolle.

Was zunächst die Verwendung des Öles als Heiz- und Leuchtmaterial betrifft — die Benutzung als Leuchtmaterial besitzt anscheinend nur geringen Umfang —, so kann die Verbrennung erfolgen 1. auf direktem Wege, 2. durch Imprägnierung poröser, gleichsam die Funktionen eines Doctes verrichtender Materialien, 3. durch Zerstäubung, 4. durch Vergasung. Die direkte Verbrennung mittels vielgestaltiger Vorrichtungen, die man als Schalen-, Treppen-, Tropf- und Sickerfeuer unterscheidet, sowie die Imprägnierung poröser Substanzen (Bimsstein, Asbest, Tuff u. s. w.) hat man als unpraktisch aufgegeben; die Koksabscheidung macht sich hierbei sehr störend bemerkbar. Am leistungsfähigsten hat sich das Zerstäubungsverfahren gezeigt, wenn auch anfänglich große Schwierigkeiten zu überwinden waren. Über die Art und Weise, wie die Aufgabe, einen Zerstäuber- und Verbrennungsapparat zu konstruieren, bei dem besonders die durch Koksabscheidung hervorgerufenen Mißstände auf das geringste Maß beschränkt sind, mittels dessen sich die Intensität der Heizung in weiten Grenzen regulieren läßt und der in wirtschaftlicher Hinsicht berechnete Anforderungen erfüllt, gelöst worden ist, vgl. Feuerungsanlagen. Auf den Umweg, das Erdöl zunächst zu vergasen und das erzeugte Gas als Heizmittel zu verwenden, wird man natürlich im allgemeinen verzichten; indessen wird das aus Erdöl oder Erdölprodukten gewonnene Gas vielfach zur Carburierung von Wassergas benutzt, und ferner hat man aus Erdöl ein recht brauchbares Ölgas hergestellt, dessen Verwendung zur Speisung der Beleuchtungszentralen kleinerer Städte empfohlen wird (vgl. *Petr.* 3, 212). Übrigens findet, wie leicht verständlich, das Erdöl in dem Zustand, wie es erbohrt wird, nicht häufig als Heizmaterial Verwendung, sondern man entzieht ihm zunächst die höher verwertbaren Anteile, wie Benzin und Leuchtöl.

Die Versuche, das Erdöl als solches zur Beleuchtung zu verwenden, haben anscheinend die an diese Erfindung geknüpften Erwartungen nicht erfüllt. Man hat allerdings ganz brauchbare Vorrichtungen konstruiert, die durch Zerstäubung des Erdöls eine sehr helle, nur wenig rußende Flamme liefern, doch lassen sich die hoch siedenden, kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe nicht vollständig verbrennen, so daß durch Koksbildung eine Verschmutzung der Brennteile verursacht wird.

Durch die Erfindung des Dieselmotors hat auch das Erdöl selbst eine gewisse Bedeutung als Treiböl erlangt; indessen scheint die ganze Frage noch nicht end-

gültig gelöst zu sein; wenigstens werden Schwierigkeiten und Mißstände erwähnt, deren Behebung noch nicht völlig gelungen ist. In Rußland und Nordamerika hat sich der mit Erdöl betriebene Dieselmotor eine gewisse Verbreitung errungen, aber in Rumänien und Galizien ist man von dieser Verwendungsart des Erdöls wieder zurückgekommen und benutzt als Treiböl für Großkraftmaschinen vorwiegend Mittelöle (Solaröl). Das als Treiböl für Dieselmotore und ähnliche Verbrennungskraftmaschinen zu verwendende Erdöl soll wasser- und aschefrei sein und einen Heizwert von etwa 10 000 Cal. besitzen. Die sonstigen Eigenschaften spielen bei dem in Rede stehenden Zweck nur eine untergeordnete Rolle.

Von den zahlreichen Veröffentlichungen, die sich mit der Verwendung des Erdöls als flüssigen Heizmaterials beschäftigen, seien aus den letzten Jahren folgende aufgeführt: P. WEILLER, Das Heizöl im Hüttenbetrieb (*Petr.* 3, 510); Die Ölfeuerung in der keramischen und Glasindustrie (*Petr.* 3, 514); WEYMOUTH, Versuche über die Ölfeuerung im Elektrizitätswerk (*Petr.* 4, 325); KLEIN, Die Rentabilität der Erdölfeuerung im Industriebetrieb (*Petr.* 4, 513, 566, 574); LEINWEBER, Die Verwendung des Erdöls als Heizmaterial für Lokomotiven (Naphtha 1908, 43); BRÜDER BOYL, Schmiede-, Schmelz- und Härteöfen mit Ölheizung (*Petr.* 4, 731); PYHÄLÄ, Die Verbrennungsvorgänge bei der Rohölheizung (*Petr.* 4, 1229); KERMORE, Die Vorzüge flüssiger Brennstoffe für die Marine (*Petr.* 4, 1235); WEYMOUTH, Verluste bei Rohölfeuerungen und Konstruktionen für automatische Brennstoffzufuhr (*Petr.* 4, 873); ROVERTON REDWOOD, Die Verwendung flüssiger Brennstoffe (*Petr.* 4, 1102); KELVIN, Rohölfeuerung für Flammöfen (*Ch. Ztg.* Repert. 1910, 27); Neue Hausfeuerungen für Rohöl (*Petr.* 5, 834); K. PIETRUSKY, Über Rohölfeuerung in den Vereinigten Staaten von Amerika (*Z. angew. Ch.* 1911, 1518); J. MENDEL, Das Heizöl und die Kriegsmarinen (*Petr.* 6, 2293); Öfen mit Rohölfeuerung in der Eisenindustrie (*Petr.* 7, 1121).

Die Verwendung des Erdöls als Scheidungsmittel bei der Erzaufbereitung nach dem ELMORE-Verfahren scheint sich gut bewährt zu haben (vgl. Bd. II, 37; *Petr.* 7, 831); dagegen hat es als Material zur Staubbindung und zur Befestigung der Straßenoberfläche nicht die Hoffnungen erfüllt, mit denen man diese Verwendungsart begrüßt hatte. Die schweren, asphaltreichen, westamerikanischen Erdölsorten sind hierzu allerdings sehr geeignet, aber sie können nur dann mit den anderen Materialien in erfolgreichen Wettbewerb treten, wenn sie durch den Transport keine wesentliche Verteuerung erfahren. Die äußerst langsame Verdunstung der hochsiedenden Anteile, die Oxydationsfähigkeit unter Bildung asphaltartiger Produkte und das Desinfektionsvermögen werden als wertvolle Eigenschaften des Erdöls im Hinblick auf den erstrebten Zweck angeführt. Wird nur die Staubbindung bezweckt, so stellt man aus wirtschaftlichen Gründen unter Zusatz emulsionsbildender Stoffe innige Mischungen von Erdöl und Wasser her, die man mit Phantasienamen, wie Westrumit, Simplizit, Zibellit u. s. w. belegt hat. Für die Befestigung der Straßenoberfläche ist es am zweckmäßigsten, schon beim Bau der Straße, u. zw. bei der Beschotterung während des Walzens mit Öl zu sprengen, weil dann der Staub im Straßenkörper selbst gebunden wird (*Petr.* 2, 56).

Eingehende Mitteilungen über die medizinische Verwendung des Erdöls findet man im ENGLER-HÖFFERSchen Handbuch, Bd. I, 2. Abt., 774 (s. Literatur).

2. Die Benzinfabrikate.

Das unraffinierte Produkt, das in Amerika Naphtha genannte Rohbenzin — in Rußland bezeichnet man das Erdöl als Naphtha —, findet als solches nur in verhältnismäßig geringem Maße Verwendung, da sich die aus ihm herstellbaren Benzinprodukte viel höher verwerten lassen als das an relativ hoch siedenden Anteilen reiche und stinkende Kohlenwasserstoffverbindungen enthaltende Rohbenzin, das für untergeordnete Verwendungsarten zu teuer und für die höhere Ansprüche stellenden unbrauchbar ist. Man hat wohl auch ein „gewaschenes“, d. h. raffiniertes Rohbenzin auf den Markt gebracht, doch dafür nur wenig Liebhaber gefunden. Man fabriziert eine große Menge verschiedener Benzinsorten, die sich als Leicht-, Mittel-

und Schwerbenzin unterscheiden lassen. Über die Eigenschaften dieser Fabrikate geben folgende Daten Aufschluß:

a) Das gewöhnliche Leichtbenzin des Handels.

Beginn des Siedens		Es destillieren bis														Verlust	
33°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	164°			
Vol.-%	26	58	77	87	91	92	93	93,3	93,6	94	94,5	95	96	96,5		3-5	

Ein — in Deutschland gewöhnlich als Gasolin bezeichnetes — Leichtbenzin von dieser Beschaffenheit — die Daten sind mittels der von R. KISSLING in Vorschlag gebrachten analytischen Fraktionierungsmethode (vgl. den nächsten Abschnitt, S. 708) gewonnen — ist schon als ziemlich sorgfältig rektifiziertes Produkt zu betrachten, da gerade bei dieser niedrig siedenden Fraktion die Rektifikation von relativ geringer Wirkung ist; um zu verhüten, daß hoch siedende Anteile mit übergerissen werden, müßte man schon ganz langsam destillieren; dadurch würde natürlich das Produkt sehr verteuert, und nach einem wohl sehr sorgfältig fraktionierten, aber auch entsprechend teurer. Gasolin besteht nur geringe Nachfrage. Das *spez. Gew.* des Gasolins liegt meistens innerhalb der Grenzen 0,64 und 0,66. Synonyme des Gasolins sind Petroläther, Sheerwoodoil, Canadol, Hydrocarbür. Vereinzelt findet sich auch ein spezifisch noch leichteres Benzinprodukt im Handel, das Rhigolen oder Cymogen (*spez. Gew.* 0,60–0,62), das unter 15° und über 150° siedende Anteile enthält, wie denn aus den oben angegebenen Gründen ganz allgemein die Siedegrenzen bei den Leichtbenzinen viel weiter auseinander liegen, als bei den Mittel- und Schwerbenzinen. Das Rhigolen hat man vereinzelt wohl als Lösungsmittel, zur lokalen Anästhesie bei chirurgischen Operationen, zur Kühlung und Eisbereitung benutzt. Das Gasolin findet Verwendung zur Herstellung von Luftgas, zum Betrieb von Gaskraftmaschinen, Lötflammapparaten u. s. w. Die Erzeugung von Luft- oder Aerogengas mittels Gasolins, das als eine Mischung von niedrig siedenden Erdölkohlenwasserstoffen mit Luft zu betrachten ist, besitzt wegen der enormen Preissteigerung, die alle Benzinprodukte im Laufe der letzten Jahrzehnte erfahren haben, nur noch geringe Bedeutung. Die diesem Zweck dienende Apparatur — man läßt Luft durch eine Gasolinschicht streichen — ist im Laufe der Jahre sehr vervollkommen worden (vgl. *Ch. Ztg.* 28, 902 [1904]; *Petr.* 2, 1084).

Zu den Leichtbenzinen gehört auch das sog. leichte Motorenbenzin, ein sorgfältig fraktioniertes, von niedrig und hoch siedenden Anteilen befreites, also „enge Siedegrenzen“ besitzendes Benzinprodukt, das besonders zum Betrieb von Automobilmotoren Verwendung findet und noch mehr fand. Da nämlich bei der ins Ungemessene gestiegenen Zunahme des Verbrauches an Automobilbenzin der Preis der sorgfältig fraktionierten Leichtbenzine fast unerschwinglich wurde, so ist man mit Erfolg bestrebt gewesen, auch die früher schwer verwertbaren und daher niedrig im Preise stehenden Schwerbenzine (vgl. unten) dem Automobilbetrieb nutzbar zu machen. Übrigens sei darauf hingewiesen, daß bei der Aufzählung und Charakterisierung der Erdölfabrikate nicht die verworrenen Verhältnisse des Weltmarktes berücksichtigt werden können, am wenigsten, was die Benzinfabrikate betrifft, bei deren Systematisierung vorwiegend auf die deutsche Benzinindustrie Bezug genommen ist. Zur Klarlegung der etwas verwickelten Sachlage muß bemerkt werden, daß die Mittel- und Schwerbenzine, wie auch die relativ höher siedenden Leichtbenzine (Automobilbenzin u. s. w.) — beim niedriger siedenden Leichtbenzin (Gasolin) tritt der Unterschied kaum hervor — bei gleichen Siedegrenzen (Siedekurven) ein verschiedenes *spez. Gew.*

haben, je nachdem sie aus pennsylvanischem oder aus indischem Rohmaterial hergestellt sind, je nachdem sie also vorwiegend aus Alkanen oder aus Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Das *spez. Gew.* der indischen Benzine liegt um 10—15 in der dritten Dezimale höher als das der pennsylvanischen; das *spez. Gew.* des Automobilbenzins beträgt also z. B. 0,695—0,705, wenn aus pennsylvanischem, 0,705—0,715, wenn aus indischem Rohbenzin hergestellt. Den nachstehenden Angaben für die *spez. Gew.* ist daher entweder ein P (pennsylvanisch) oder ein I (indisch) beigelegt. Die Siedegrenzen des leichten Motorenbenzins werden meistens zu 60° und 120°, sein *spez. Gew.* von 0,700—0,710 P und zu 0,712 bis 0,722 I angegeben; doch rechnet man im Handel mit beträchtlichen Abweichungen, so daß z. B. ein leichtes Motorenbenzin, dessen Siedegrenzen zwischen 55° und 125° liegen und dessen *spez. Gew.* 0,698 oder 0,712 P beträgt, nach Handelsgebrauch den angeführten Lieferungsbedingungen genügen würde.

Im vorstehenden ist nur von pennsylvanischen und indischen Benzinsorten die Rede, weil diese im Vordergrund des Interesses stehen; die galizischen und rumänischen Benzinprodukte nehmen entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung eine Mittelstellung zwischen beiden ein; die russischen stehen den indischen näher. Aus Gründen des Schlendrians und der Einfachheit gilt im Handel meist das *spez. Gew.* und nicht das Siedeintervall als Kriterium; allerdings stehen auch im allgemeinen die nach normierten Siedegrenzen angebotenen Benzine höher im Preise; man ist daher schon aus diesem Grund geneigt, vorwiegend nach dem *spez. Gew.* zu kaufen und bezüglich der Siedegrenzen Vertrauen walten zu lassen. Wenn man nun erwägt, daß der Benzinfabrikant, wenn er im Wettbewerb erfolgreich sein will, aus einem gegebenen Quantum Rohbenzin eine gegebene Menge verkaufsfähiger Fabrikate herstellen muß, so leuchtet ohne weiteres ein, daß in Anbetracht des wechselnden Bedarfs an diesem oder jenem Benzinfabrikat die Gewährleistung bestimmter Siedegrenzen als allgemeiner Handelsbrauch kaum durchführbar ist. Übrigens ist die Normierung von Siedegrenzen in der Form, wie es gewöhnlich geschieht, irrationell; man soll also beispielsweise nicht fordern, daß die Siedegrenzen einer Benzinsorte 60—100° betragen — eine solche Lieferungsbedingung vermag der Fabrikant nicht innezuhalten —, sondern man soll die Bedingung vielmehr folgendermaßen formulieren: Anfangssiedepunkt nicht unter 60°, Endsiedepunkt nicht über 110°, bis 100° destillieren nicht unter 97 Vol.-% über, der im Kolben verbleibende Rest soll nicht mehr als 1,2 Vol.-% betragen und bei Zimmertemperatur innerhalb 6 Stunden restlos verdunsten.

b) Die Mittelbenzine. Man pflegt hier als besondere Sorten zu unterscheiden: das nach Siedegrenzen gehandelte Extraktionsbenzin, das nicht nach Siedegrenzen gehandelte Handelsbenzin, das in „chemischen Wäschereien“ benutzte Waschbenzin und das im Bergwerksbetrieb gebrauchte Grubenlampenbenzin.

An die Extraktionsbenzine werden je nach der in Betracht kommenden Extraktionsapparatur sehr verschiedene Anforderungen gestellt, denen aber gemeinsam ist, daß man die Siedegrenzen möglichst eng wünscht. Je enger die Grenzen, umso geringer ist der Verlust, der einerseits durch Verflüchtigung niedrig siedender Anteile, andererseits dadurch entsteht, daß hoch siedende Anteile im extrahierten Material zurückbleiben. Dieser Mißstand bedeutet außer dem Verlust an Benzin auch eine bedenkliche Verunreinigung des extrahierten Gutes.

Für die gewöhnlichen Extraktionsbenzine werden z. B. folgende Siedegrenzen angegeben:

Leichtes Extraktionsbenzin.

Siedebeginn bei	Es destillieren bis					Rest im Kolben
60° Vol.-%	70° 45	80° 79	90° 91	100° 97	110° 98	1,2 Vol.-%

Mittleres Extraktionsbenzin.

Siedebeginn bei	Es destillieren bis					Rest im Kolben
80° Vol.-%	90° 37	100° 80	110° 94	120° 98		1,2 Vol.-%

Schweres Extraktionsbenzin.

Siedebeginn bei	Es destillieren bis					Rest im Kolben
100° Vol.-%	110° 29	120° 72	130° 91	140° 97,5	145° 98	1,3 Vol.-%

Sollen diese Siedegrenzen innegehalten werden, so muß man schon über einen sehr leistungsfähigen Rektifikationsapparat und ein gut geschultes Personal verfügen. Die Innehaltung bestimmter Siedekurven, also der innerhalb der Siedegrenzen von 10 zu 10° erhaltenen Prozentsätze an Destillat ist natürlich ganz unmöglich. Im Handelsbenzin, das ja vorwiegend zur Fleckentilgung dient, sollen auch höher siedende Anteile, die man in der Praxis meistens als „Fettstoffe“ bezeichnet, fehlen; doch bietet diese Benzinsorte dem Fabrikanten willkommene Gelegenheit, die weniger leicht verkäuflichen Benzinfraktionen durch Vermischung miteinander zu verwerten. An den Geruch des Handelsbenzins stellt man höhere Anforderungen als an den der übrigen Benzinfraktionen; indessen wird der Fabrikant eine besondere Raffination des Handelsbenzins in den meisten Fällen nicht vornehmen können. Das Waschbenzin soll natürlich auch möglichst frei von höher siedenden Anteilen sein, da diese schwer aus den gereinigten Stoffen zu entfernen sind. Übrigens verbessert sich diese Benzinsorte im Verlauf ihrer Benutzung, da man sie durch Destillation immer wieder zu gewinnen sucht, so daß sich der Gehalt an höher siedenden Anteilen fortdauernd verringert. Hinsichtlich des Geruches stellt man an das Waschbenzin höhere Anforderungen als an die anderen Benzinsorten.

Lebhaften Meinungswechsel hat die Frage der elektrischen Erregung des Benzins im Verlauf des Waschprozesses hervorgerufen; daß eine solche Erregung stattfindet und daß es sich um Reibungselektrizität handelt, ist allgemein bekannt; aber betreffs der Abwehrmittel wird noch hin und her gestritten. Zwar hat sich der Zusatz einer in Benzin löslichen Seife (Magnesiumoleat, Richterol) als Verhütungsmittel der Erregung sehr bewährt; doch scheint man hinsichtlich der Wirksamkeit sonstiger in Vorschlag gebrachter Schutzmaßregeln geteilter Meinung zu sein. SCHLEGEL hält die Erdung der Waschapparate für das weitaus wirksamste und dabei am leichtesten kontrollierbare Schutzmittel (*Ch. Ztg.* 1909, 672), und WULFF weist nachdrücklich auf die Gefährlichkeit der irrigen Meinung hin, daß Benzin bei Temperaturen von mehr als 22° nicht elektrisch erregbar sei. Auf die Kontroverse zwischen einem der berufensten Beurteiler dieser Erregbarkeitsfrage, M. M. RICHTER, und DOLEZALEK kann nur verwiesen werden (vgl. *Petr.* 8, 811; *Ch. Ztg. Repert.* 1913, 107, 317; *Petr.* 9, 24). Auch auf einen Vortrag SEYDAS über den gegenwärtigen Stand der modernen chemischen Reinigung, d. h. der Benzinwäscherei, sei hier aufmerksam gemacht (*Ch. Ztg.* 1907, 986).

Das Grubenlampenbenzin wird auf Dochtlampen bei sehr beschränktem Luftzutritt gebrannt; die Flamme ist, damit durch sie keine Entzündung der etwa in der Außenluft vorhandenen „schlagenden Wetter“, des Grubengases, hervorgerufen werde, mit einer Umhüllung versehen, die aus einem dicken Glaszylinder und einem aufgesetzten Drahtgazekonus besteht. Die Flamme brennt nur dann ruhig, wenn die Siedegrenzen des Benzins nicht zu weit gewählt sind; enthält das Benzin sehr niedrig siedende Anteile, so brennt die Flamme unruhig, sie zuckt; sind zuviel höher siedende Anteile vorhanden, so rußt die Flamme und der Docht wird verkrustet. Die in Ansehung dieses Sachverhalts an das Grubenlampenbenzin gestellten Anforderungen sind gleichsam als ein Kompromiß zu betrachten zwischen dem Bestreben, ein möglichst gutes Fabrikat zu erhalten, und dem Zwang, im Interesse der Preisfrage die Anforderungen nicht höher als nötig zu schrauben. Im allgemeinen verlangt man eine untere Siedegrenze von 60°, eine Destillatmenge von mindestens 75 Vol.-% bis 100° und die Abwesenheit höher siedender Anteile, dergestalt, daß der im Fraktionierungskölbchen verbleibende Rest von 10 Vol.-% — man destilliert also 90 Vol.-% ab —, auf ein Uhrglas von bestimmter Größe ausgegossen, bei Zimmertemperatur innerhalb 6 Stunden völlig verdunstet. Das aus pennsylvanischem Erdöl gewonnene alkanreiche Benzin eignet sich viel besser zur Speisung von Grubenlampen als das an kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen reiche indische Benzin.

c) Die Schwerbenzine. Zu den Schwerbenzinen rechnet man das schwere Motorenbenzin (*spez. Gew.* 0,735–0,755 P, 0,750–0,770 I), das man in neuerer Zeit aus wirtschaftlichen Gründen an Stelle des leichten verwendet, nachdem man gelernt hat, die betreffende Verbrennungsapparatur in entsprechender Weise umzugestalten, ferner das leichte „Putzöl“ und das Lackbenzin, das als Surrogat für das sehr im Preis gestiegene Terpentinöl zur Herstellung von Lacken und als Lösungsmittel Verwendung findet. Ähnlichen Zwecken, sowie zur Fabrikation streich- und druckfähiger Farben, als Aufquellungsmittel für Kautschuk, als Leuchtstoff u. s. w. dienen auch die sog. Testbenzine, von denen man verlangt, daß sie mindestens ebenso schwer entzündlich sind, wie das gewöhnliche Leuchtöl des Handels, also einen Test von mindestens 21° besitzen. Die Siedegrenzen dieser Testbenzine müssen ziemlich eng sein, die untere wird durch den Test bestimmt — es finden sich Testbenzine im Handel, deren Test 38° beträgt —, die obere kann schon deswegen nicht sehr hoch liegen, weil die gebräuchlichen Fraktionierungsapparate der Benzinraffinerien nur geringe Mengen an über 200° siedenden Anteilen liefern. Das aus indischen, besonders aus Borneo-Erdölsorten gewonnene Schwerbenzin, das reich an Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ist, soll sich besonders gut als Lösungsmittel für Harze, also zur Herstellung von Lacken eignen, auch hat es in der Teerfarben- und Sprengstoffindustrie wegen seines Gehalts an Toluol und Xylol Verwendung gefunden (vgl. *Ch. Rev.* 1906, 314). Dagegen scheint der Erfindergedanke, die niedrig siedenden Anteile des Erdöls, insbesondere Isopentan, Pentan, Tetramethylmethan, als Rohmaterial zur Fabrikation künstlichen Kautschuks heranzuziehen, einstweilen ad acta gelegt zu sein, nicht etwa wegen fabrikativer oder anderer mit der Erdölindustrie im Zusammenhang stehender Fragen, sondern nur deshalb, weil infolge der außerordentlichen Zunahme der Produktion natürlichen Kautschuks die Rentabilitätsfrage sich ungünstig gestaltet hat (*Z. angew. Ch.* 1914, I, 158).

Eine Folge der enorm gestiegenen Benzinpreise ist auch das in der Kundgebung zahlreicher Erfindergedanken zum Ausdruck kommende Bestreben, aus höher siedenden Erdölanteilen durch Zersetzungsdestillation niedrig siedende herzustellen. Man hat ja

über die Beschaffenheit dieser Zersetzungsprodukte bereits ausgiebige Erfahrung sammeln können; denn aus dem durch Zersetzungsdestillation gewonnenen Leuchtölprodukt muß man, um ein Fabrikat von genügend hohem Flammpunkt (Test) zu erhalten, die niedrig siedenden Anteile durch Abblasen entfernen. Das so erhaltene benzinähnliche, als Zersetzungsbenzin oder Standardnaphtha bezeichnete Produkt besitzt eine sehr minderwertige Beschaffenheit; es ist so reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, daß man es wegen zu großer Wärmeentwicklung nicht für sich mit Schwefelsäure raffinieren kann, sondern es nur in kleinen Portionen dem Rohbenzin zusetzen darf. Über den industriellen Wert der zahlreichen patentierten Erfindungen, die sich mit der Erzeugung von „Zersetzungsbenzin“ beschäftigen, ist bis jetzt kaum etwas bekannt geworden. Vielleicht sind die mit den Beinamen Rapidin und Economin belegten Benzinprodukte dieses Ursprungs. Jedenfalls müssen derartige Fabrikate, wenn man Absatz für sie schaffen will, zu erheblich niedrigerem Preise angeboten werden, als die gewöhnlichen Benzinsorten, und dieser Zwang wird die Rentabilitätsfrage voraussichtlich schwierig gestalten.

3. Die Leuchtölfabriate.

In den 50 Jahren, die seit der Schaffung einer leistungsfähigen Leuchterdölindustrie verstrichen sind, hat man, wie es im Handel eben zu gehen pflegt, eine unendliche Reihe von Leuchtölsorten auf den Markt geworfen, von denen sich die meisten nur durch die Phantasienamen, mit denen man sie belegt hat, voneinander unterscheiden. Es genügt daher, hier nur 3 Kategorien von Leuchtölsorten anzuführen, nämlich *a*) das gewöhnliche, schlechthin als „Petroleum“ (Standard white, water white [amerikanisch], Kerosin [russisch]) bezeichnete Leuchtöl; *b*) eine besondere, mit zahllosen Phantasienamen, wie Salonöl, Kaiseröl, Brillantöl, Kronenöl, Universalöl, Schneeflockenöl, Diamantöl u. s. w. bezeichnete, durch Destillation und Raffination besser gereinigte Leuchtölsorte und *c*) ein Schwerleuchtöl, das man als Solaröl, Colzaöl, Pyronaphtha u. s. w. bezeichnet. Dieses letztere Leuchtöl läßt sich aber nur auf Lampen besonderer Konstruktion brennen. Es gibt noch einige andere für besondere Zwecke, z. B. für die Speisung von Leuchtfeuern in Leuchttürmen, nach besonderen Verfahren in kleinerem Maßstab hergestellte Leuchtölsorten, die hier unberücksichtigt bleiben können.

Am sinnfälligsten unterscheiden sich die angeführten 3 Leuchtölsorten durch ihren Flammpunkt (Test), dessen Höhe einen Maßstab für ihren Gehalt an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen bildet. Allerdings können Leuchtöle von gleichem Flammpunkt bei der fraktionierten Destillation erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung zeigen, so daß diese Prüfungsmethode nur über die Feuergefährlichkeit der betreffenden Leuchtölsorte, nicht aber über ihre sonstige Beschaffenheit, insbesondere nicht über ihren Wert als Leuchtstoff etwas aussagt. Im allgemeinen läßt sich behaupten, daß die bessere Leuchtölsorte die gewöhnliche in jeder Hinsicht an Güte übertrifft; sie besitzt nicht nur einen höheren Flammpunkt, eine hellere Farbe, einen weniger unangenehmen Geruch, sondern sie ist auch reicher an kohlenstoffärmeren, die Brennfähigkeit erhöhenden Kohlenwasserstoffen, ärmer an hoch siedenden Anteilen, an verunreinigenden Bestandteilen anderer Art, insbesondere an schwefelhaltigen Verbindungen.

Zur Charakterisierung der gewöhnlichen, schlechthin als „Petroleum“ bezeichneten Leuchtölsorten sei folgende, einer Publikation M. WEGERS (*Ch. Ind.* 1906, 24) entnommene Tabelle wiedergegeben.

Bezeichnung der Leuchtölsorte	Standard white (amerikanisch)	Nobel (russisch)	Salonöl (galizisch)	Edelweiß (rumänisch)	Petroleum Orabow (deutsch)
Spez. Gew. bei 15°	0,801	0,819	0,820	0,806	0,805
Reichstest (amtlicher Apparat)	24,7°	32,7°	24,0°	22,7°	29,5°
Paraffinausscheidung beginnt	bei -13°	noch nicht bei -20°	bei -30°	noch nicht bei -20°	noch nicht bei -20°
Carbidgehalt in Vol.-%	14,0	12,2	21,9	21,4	16,2
Destillations- ergebnis (Benzolmethode)	<i>Vol.-%</i> bis 125° = 0,0 " 150° = 11,5 " 200° = 34,0 " 250° = 54,5 " 300° = 78,0 " 320° = 86,5	<i>Vol.-%</i> bis 143° = 0,0 " 150° = 3,5 " 200° = 40,5 " 250° = 75,5 " 280° = 88,0	<i>Vol.-%</i> bis 134° = 0,0 " 150° = 13,0 " 200° = 42,5 " 250° = 62,5 " 300° = 84,5 " 310° = 88,0	<i>Vol.-%</i> bis 130° = 0,0 " 150° = 16,5 " 200° = 62,5 " 250° = 86,0 " 270° = 88,5	<i>Vol.-%</i> bis 135° = 0,0 " 150° = 4,5 " 200° = 37,0 " 250° = 79,0 " 270° = 90,0
Durchschnittliche Helligkeit der Lampen (Reformbrenner [12"] von SCHUSTER und BAEK)	11,1 H.-E. (HEFNER-Einheit)	12,1 H.-E.	12,3 H.-E.	11,9 H.-E.	12,7 H.-E.
Ölverbrauch pro Stunde und HEFNER-Einheit	3,4 g	3,1 g	3,1 g	3,2 g	3,1 g

Wie ersichtlich, hat man, um eine befriedigende Brennfähigkeit zu erzielen, die Siedegrenzen der Leuchtölsorte bei den naphthenreichen Erdölen, den russischen, galizischen, rumänischen, deutschen, erheblich enger ziehen müssen als bei dem alkanreichen pennsylvanischen Öl. Trotzdem letzteres nach den vorstehenden Zahlenangaben ziemlich ungünstig abschneidet, erfreut es sich doch beim Publikum größerer Beliebtheit als die anderen Sorten, weil es mit weißerer Flamme brennt, und weil die spezifisch schwereren, naphthenreicheren und — abgesehen vom russischen — auch carbürreicheren Leuchtölsorten nicht auf den der Eigenart des pennsylvanischen Leuchtöls angepaßten, allgemein verbreiteten Lampen gebrannt werden können.

Bezeichnung der Leuchtölsorte	Spez. Gew. bei 15°	Reichstest (amtlicher Apparat)	Carbidgehalt Vol.-%	Destillationsergebnis ¹	Durchschnittshelligkeit der Lampe H.-E.	Ölverbrauch pro Stunde und H.-E. g
Pennsylvanisches Salonöl (Water white)	0,791	41°	10,7	bis 131° = 0,0 Vol.-% " 150° = 2,5 " " 200° = 39,0 " " 250° = 72,9 " " 300° = 92,4 "	12,1	3,2
KORFFS Kaiseröl	0,791	50°	9,9	bis 147° = 0,0 Vol.-% " 150° = 0,3 " " 200° = 31,9 " " 250° = 74,5 " " 300° = 92,5 "	12,3	3,1

¹ Methode KISSLING (vgl. *Ch. Rev. Felt & Harz I. 1896*, Nr. 42).

Als Repräsentanten der besseren Leuchtölsorten (Salonöle) seien angeführt das pennsylvanische, als Water white bezeichnete Salonöl und das ebenfalls aus amerikanischem Erdöl hergestellte, als KORFFS Kaiseröl bekannte deutsche Leuchtölfabrikat.

Die als KORFFS Kaiseröl bezeichnete Leuchtölsorte übertrifft alle anderen an Feuersicherheit und besitzt die Vorzüge (weiße Farbe, schwacher Geruch, hohe Leuchtkraft, geringer Carbürgehalt) eines allen Anforderungen hinsichtlich der Siedegrenzen (Destillation) und der Reinheit (Raffination) genügenden Leuchtöls. Als weitaus bestes Sicherheitsleuchtöl ist das auf den noch nicht mit elektrischem Licht versehenen Leuchttürmen in Verwendung stehende Leuchtturmöl zu bezeichnen.

Unter den Schwerleuchtölen besitzen die Solaröle eine sehr ungleiche Zusammensetzung und Leuchtkraft; dagegen zeigt das amerikanische Colzaöl, das als Sicherheitsleuchtöl für besondere Zwecke, z. B. für Eisenbahnwagen- und Schiffsbeleuchtung, Verwendung findet, eine stets gleichmäßige Beschaffenheit, die folgende Daten charakterisieren:

Spez. Gew. bei 15°	Paraffin- ausscheidung beginnt bei	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING, offener Tiegel)		Farbe	Es destillieren in Vol.-% bis			
		Flammpunkt	Brennpunkt		260°	300°	310°	320°
0,824	-- 1°	130°	150°	weißgelb	0	46	62	80

Die Leuchtkraft ist beim Brennen auf den vorwiegend dafür benutzten Lampen ziemlich gering. Und in noch höherem Maße gilt das von der russischen Pyronaphtha, die folgende Eigenschaften zeigt:

Spez. Gew. bei 15°	Flammpunkt (Methode KISSLING, offener Tiegel)	Es destillieren in Vol.-% bis			
		230°	280°	300°	340°
0,871	150°	0	27	37,7	77,0

Die Theorie der Leuchtöllampen ist sehr eingehend studiert worden, so daß die Ursachen der vielen Klagen über die ungenügende Brennfähigkeit der Leuchtöle nicht etwa mit einer mangelnden wissenschaftlichen Durcharbeitung dieses Sondergebiets in Zusammenhang stehen, sondern in erster Linie mit der unsachgemäßen Behandlung der Lampen durch das Publikum, in zweiter mit dem Bestreben der Erdölraffineure, aus einem gegebenen Quantum Rohmaterial eine möglichst große Menge Leuchtöl zu fabrizieren. Die wichtigeren der dem Buche A. J. STEPANOFFS über die Grundlagen der Lampentheorie (Stuttgart 1906, Ferd. Enke) entnommenen Leitsätze mögen hier in gekürzter Form Platz finden:

Die Geschwindigkeit des Ölaufstiegs im Docht ist der inneren Reibung umgekehrt proportional; diese wächst mit dem spez. Gew. und mit der Temperaturabnahme. Der mit Öl angefüllte Querschnitt des Dochtes vermindert sich mit der Höhe, u. zw. in lockeren Dochten stärker als in dichten. Die Aufstiegsgeschwindigkeit ist sowohl von der Aufstiegshöhe, mit deren Zunahme sie sich stark verringert, wie auch von dem Durchmesser der Capillaren abhängig; für jede Höhe h existiert ein vorteilhafter Durchmesser, bei dem die Aufstiegsgeschwindigkeit die größte ist, nämlich derjenige, bei dem das Öl auf die Höhe $2h$ steigen kann. Für jede Aufstiegshöhe existiert also eine hinsichtlich der Lockerheit günstigste Dochtbeschaffenheit. Die Anwärmung des Brenners übt einen sehr großen Einfluß auf die Menge des zufließenden Öles aus, sie bildet den einzigen Regulator für dessen Zufluß, also auch eine Maßregel zur Verhütung des Sinkens der Flamme. Die Hauptursache des Sinkens bildet die ungenügende Anwärmung des Brenners. Zwischen der Höhe des Brenners und der Aufstiegshöhe, bei der das Sinken der Flamme beginnt, existiert ein Zusammenhang: hohe Behälter verlangen hohe Brenner. Soll die Brennerhöhe zur Verstärkung der Leuchtkraft verringert werden, so muß man den Brenner in den Ölbehälter hineinreichen lassen, da andernfalls ein rasches Sinken der Flamme erfolgt. Wenn schwere Leuchtöle nicht auf Lampen mit konstantem

Niveau gebrannt werden, so muß man für eine stärkere Anwärmung des Brenners bzw. des Öles sorgen. Hilfsdochte sind nur dann von Nutzen, wenn sie das Öl im Dochtrohr verdampfen oder als Reservoir für den Hauptdocht dienen. Die Brandscheibe verstärkt die Anwärmung des Brenners, begünstigt also den Ölzufluß. Das günstigste Verhältnis für den Luftzutritt, bei dem sich also der relative Ölverbrauch – auf die Lichteinheit berechnet – am geringsten stellt, beträgt durchschnittlich 1,5 des theoretischen; er verändert sich aber etwas mit der Brennerkonstruktion. Meistens ist der Luftzutritt zu groß, zumal bei den Solaröllampen, bei denen daher ein ungünstiges Verhältnis zwischen Ölverbrauch und Leuchtkraft (Lichteinheit) besteht. Die Anschauung, daß schwere Leuchtöle einen größeren Luftzutritt benötigten als leichtere, da sie kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe enthalten, muß als unrichtig bezeichnet werden; das Gegenteil ist der Fall, da der Ölzufluß geringer ist. Bei zweckentsprechender Brennerkonstruktion ist das Verhältnis zwischen Ölverbrauch und Lichtmenge nahezu ebenso günstig wie für gewöhnliches Leuchtöl. Das günstigere Zahlenverhältnis zwischen Ölverbrauch und Lichtmenge, das ein 10-Linien-Brenner im Vergleich zum 14-Linien-Brenner liefert, wird dadurch verursacht, daß bei Vergrößerung der Brennermaße der Luftzutritt rascher wächst als die Menge des zufließenden Öles; man darf also bei Herstellung der Brenner die Luftzuführungsvorrichtungen nicht proportional deren Größe gestalten, sondern muß sie relativ kleiner bemessen; je größer der Brenner, umso geringer soll relativ die Luftzufuhr sein. Je größer die in der Viskositätszahl zum Ausdruck kommende innere Reibung eines Leuchtöls ist, umso enger muß der Raum für den Luftzutritt zwischen Dochtrohr und Mantel sein. Durch Tiefersetzung der Einschnürungsstelle des Zylinders verringert man den Luftzutritt und erhöht – allerdings nur wenig – die Geschwindigkeit des Luftstroms. Über die Leistungsfähigkeit der Lampe gibt vor allem die Analyse der abziehenden Gase Aufschluß. Bei der Bestimmung der Leuchtkraft von Leuchtölen muß man, um das günstigste Verhältnis zwischen Luftzutritt und Ölverbrauch, sowie den Mindestverbrauch pro Lichteinheit zu ermitteln, die Öle unter verschiedenen Bedingungen für den Luftzutritt untersuchen.

Wenn zwar diese Leitsätze wertvollen Aufschluß geben über die Faktoren, die bei der Untersuchung von Leuchtölen und Erdöllampen in Betracht zu ziehen sind, so darf man doch nicht den Umstand unberücksichtigt lassen, daß einer der wesentlichsten Lampenbestandteile, der Docht, von sehr ungleichmäßiger Beschaffenheit ist, und daß man diese Ungleichmäßigkeit nur durch einen Brennversuch zu ermitteln vermag, während hinsichtlich der Bestimmung der Leuchtkraft die Beweiskraft eines solchen Versuches ja die Gleichmäßigkeit des Dochtes zur Voraussetzung hat. Bei diesbezüglichen Brennversuchen fand R. KISSLING, daß die Leuchtkraft (Kerzenstärke) von 4 genau gleichen Lampen, deren Dochte unmittelbar hintereinander von der nämlichen Dochtrolle abgeschnitten waren, innerhalb der Grenzen 11 und 9,6, der Ölverbrauch pro Kerzenstunde innerhalb 4 und 4,45 unter genau gleichen Versuchsbedingungen schwankte. Manchmal erweist sich auch der Brenner oder der Zylinder als der Faktor, dem die mangelhafte Leistungsfähigkeit einer Lampe zuzuschreiben ist; ja in manchen Fällen scheint die Ursache überaus schwierig aufzufinden zu sein, vielleicht bildet die Luftfeuchtigkeit, u. zw. besonders die Ausscheidung der Feuchtigkeit als Nebel ein störendes Moment. Von Praktikern wird mit Recht behauptet, daß der weitaus größte Teil der alljährlich, zumal im Herbst wiederkehrenden Klagen über mangelhafte Leuchtkraft der Lampen nicht auf die Beschaffenheit des Öles, sondern auf fehlerhafte Konstruktion oder Behandlung der Lampe (des Brenners, Dochtes und Zylinders) zurückzuführen sei. Insbesondere ist die Verharzungsfähigkeit der Leuchtöle, zumal der wohlfeileren Sorten, zu berücksichtigen; wenn eine Lampe längere Zeit, z. B. den Sommer über, unbenutzt geblieben ist, so wird der Docht infolge dieser Verharzung häufig nicht mehr die genügende Saugfähigkeit besitzen. Gibt eine Lampe, die bisher zufriedenstellend funktioniert hat, zu Klagen Anlaß, so soll man zunächst den Docht erneuern, eine mangelhafte Beschaffenheit des Öles aber erst in zweiter Linie in den Kreis der Verdachtsmomente ziehen.

Das Petroleumglühlicht (vgl. auch Bd. II, 255), bei dessen Erzeugung das Leuchtöl vergast und das erzeugte Gas zur Erhitzung eines Glühstrumpfes benutzt wird, hat nicht die erwartete Verbreitung gefunden, hauptsächlich wohl deswegen nicht, weil die kaum ganz zu verhütende Abscheidung kokartiger Produkte des Vergasungsvorganges Störungen hervorruft. Wie emsig die Erfindertätigkeit dieses Sondergebiet beackert hat, das zeigt die folgende Aufzählung der betreffenden

Patentschriftennummern aus den letzten Jahren: *D. R. P.* 219296, 219455, 219828, 220168, 220991, 221246, 235833, 236654, 240235, 241037, 241039, 241176, 241467, 243280, 245886, 247267, 247636, 247900. Wie es scheint, ist die Liste noch keineswegs erschöpfend, aber von einem durchgreifenden Erfolge dieser oder anderer, den gleichen Gegenstand behandelnder Erfindungen ist bisher nichts bekanntgeworden.

Was die chemische Zusammensetzung der Leuchtöle betrifft, so hat man davon abgesehen, bezüglich der Siedegrenzen Vereinbarungen zu treffen, da in dieser Hinsicht nicht nur an die der nämlichen Erdölsorte entstammenden verschiedenen Leuchtölarten, sondern in noch höherem Maße an die aus verschiedenen Erdölsorten erzeugten, der gleichen Kategorie angehörenden Leuchtölarten ganz ungleiche Anforderungen gestellt werden müssen. Die Zahlenangaben der vorstehenden Tabellen lassen dies klar erkennen.

Bezüglich des Flammpunktes ist bislang keine internationale Einigung erzielt — in Deutschland sind Leuchtöle, deren Flammpunkt unter 21° liegt, als feuergefährlich zu behandeln —, wohl aber betreffs des Apparats zur Flammpunktbestimmung (vgl. unten). Anorganische Stoffe dürfen nur in Spuren (weniger als 0,0012%), Schwefel insbesondere nur in geringer Menge (möglichst unter 0,032%) vorhanden sein; doch existieren hierüber keine amtlichen Vorschriften, wie sie betreffs des Flammpunktes erlassen sind. Auf die schon erwähnte Arbeit M. WEGERS (*Ch. Ind.* 1905, 24), die sich mit dem Gehalt der Leuchtöle an Carbüren und deren Einfluß auf die Leuchtkraft beschäftigt, sei hier unter Hinweis auf die Tabelle S. 690 nochmals hingewiesen. Mit dem Sammelnamen Carbüre bezeichnet man die ungesättigten kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe zahlreicher Reihen; sie verleihen der Flamme eine rötliche Färbung, je höher der Carbürgehalt, umso röter die Flamme. Da nun das unbewaffnete Auge für die Unterschiede in der Färbung viel empfindlicher ist als für solche in der Lichtstärke und das rötliche Licht bei gleicher Lichtstärke viel dunkler als das weiße erscheint, so zieht das Publikum die carbürarmen Leuchtöle, also in erster Linie die pennsylvanischen, den carbürreicheren russischen, galizischen und rumänischen vor.

Was die trotz der behördlicherseits getroffenen Vorsichtsmaßregeln noch immer, wenn auch viel seltener als früher, vorkommenden Explosionen von Erdöllampen betrifft, so sei eine Mitteilung DENNSTEDTS (*Ch. Ztg.* 1906, 544) erwähnt, der auf eine unzweckmäßige Konstruktion der Lampen aufmerksam macht und empfiehlt, das die Verbindung des Ölbehälters mit der Außenluft erleichternde Rohr zu schließen, da dieses Rohr überflüssig sei und die Explosionsgefahr vergrößere. Es mag übrigens bei dieser Gelegenheit betont werden, daß man die Testgrenze (vgl. oben) unbedenklich von 21° auf 25° hätte hinaufsetzen können; die bei den Verhandlungen, die zurzeit über diese Frage gepflogen sind, ausgesprochene Behauptung, daß eine solche Hinaufsetzung das Leuchtöl erheblich verteuern müsse, wird man nicht nur aus fachmännischen Erwägungen, sondern auch schon deshalb als unrichtig bezeichnen können, weil ungeheure Mengen pennsylvanischen Leuchtöls mit einem Test von 25° zu den gleichen Preisen angeboten sind, wie sie die einen Test von 21° besitzenden Leuchtöle erzielen.

4. Die Mittelölfabrikate.

Es handelt sich hier um die bei der Destillation des Erdöls und bei den als Abblasen oder Konzentrieren bezeichneten Redestillationen gewonnenen Fraktionen, deren physikalische Beschaffenheit sie ungeeignet für die Verwertung, sei es als Leuchtöl, sei es als Schmieröl macht; für die Benutzung als Leuchtöl oder

Leuchtölzusatz sind sie zu viscos und zu hoch siedend, für die als Schmieröl zu dünnflüssig und niedrig siedend. Man hat daher für sie mühsam Verwertungswege suchen müssen; man benutzt sie als Gasöl zur Erzeugung von Ölgas oder zur Carburatation von Wassergas, als Treiböl für Gaskraftmaschinen, also in gleicher Weise, wie manche Erdölsorten, wozu man umso eher in der Lage ist, als die Mittelöle wegen ihrer schweren Verwertbarkeit in vielen Fällen wohlfeiler sind als die Erdöle, aus denen sie gewonnen sind. Übrigens ist auch der Fall keineswegs eine Ausnahme, daß der Preis des Leuchtöls niedriger ist, als der des Erdöls, dem es entstammt, sei es, daß handelspolitische Gründe für dieses, zunächst wunderlich erscheinende Preisverhältnis maßgebend sind, sei es, daß die Möglichkeit, die niedrig und die hoch siedenden Anteile des Erdöls, also die Benzin- und die Schmierölprodukte hoch zu verwerten, dem Ölproduzenten gestattet, das Rohmaterial höher im Preise zu halten als eines der Hauptfabrikate.

Bei der Ölgasbereitung (vgl. Ölgas) läßt man das Mittelöl in glühende Retorten tropfen; es zersetzt sich dann in Gas, Teer und Kok; 1 kg Öl liefert 500 bis 600 l Gas, 300–400 g Teer und 40–60 g Kok. Bei der Erzeugung von Wassergas entsteht in der Periode des Warmblasens des Koks Generatorgas, durch das man die mit Schamottesteinen ausgesetzten Vergasungsapparate (Carburatoren) heizt; läßt man nun in den erhitzten Raum Mittelöl tropfen und gleichzeitig Wassergas einströmen, so erhält man ein Gemisch von Ölgas und Wassergas, das genügenden Leucht- und Heizwert besitzt, um dem Steinkohlengas beigemischt werden zu dürfen. Durch die Einführung der Glühlichtbrenner ist ja der Heizwert des Gases viel wichtiger geworden als sein Leuchtwert, da die Lichtausbeute im Glühlichtbrenner dem Heizwerte proportional ist (*Petr.* 3, 193; ferner *Z. angew. Ch.* 1908, 602). Zum Betrieb von Großkraftmotoren, wie des Dieselmotors oder des Trinklermotors, eignen sich die Mittelöle vorzüglich. Der Dieselmotor nutzt den Energiegehalt der Öle zu 30–35 % aus; 1 PS-Stunde erfordert etwa 190–200 g Öl von 10000 Cal. Heizwert. Der Heizwert der Mittelöle liegt durchschnittlich innerhalb der Grenzen 10300 und 10800 Cal. (vgl. *Z. D. I.* 1913, Nr. 38, 40, 41, 42, 43). Hinsichtlich der Verwendung der Mittelöle zur Herstellung von Wagenfetten oder zur Verdünnung sehr dickflüssiger Schmieröle sei bemerkt, daß hier nur minderwertige Fabrikate in Frage kommen können, einerseits wegen der geringen, durch den üblichen Zusatz von Kalkharzseife nicht hinreichend erhöharen Schmierfähigkeit der Mittelöle und dann wegen ihres niedrigen Flammpunktes. Die Verarbeitung der Mittelöle auf Leucht- und Schmieröl durch Destillation unter Druck nach der KREYSCHEN Methode hat sich unter den jetzigen Preisverhältnissen als zu kostspielig erwiesen. Schließlich sei noch bemerkt, daß man zum Putzen von Maschinenteilen und zu ähnlichen Zwecken, auch wohl als Lösungsmittel für Harze und Kautschuk, eine auf der Grenze zwischen Leuchtöl und Gasöl stehende, mithin als leichtes Mittelöl zu betrachtende Erdölfraktion verwendet, die den Namen Putzöl oder schweres Putzöl – es gibt auch ein benzinartiges leichtes (vgl. S. 688) – führt. Vermutlich gibt es auch noch andere Verwertungsmöglichkeiten für dieses Schmerzenskind der Erdölraffination; doch mag es bei dem Mitgeteilten sein Bewenden haben.

Man pflegt die Mittelöle zu charakterisieren als solche Erdölestillate, deren spez. Gew. über 0,850 und deren Viscosität (ENGLER-Zahl) unter 3 beträgt (die Viscosität des Wassers von 20° = 1 gesetzt). Was die Prüfung der Gasöle betrifft, so soll die unmittelbare Bestimmung des Vergasungswertes nur in Apparaten von betriebsmäßigen Abmessungen vorgenommen werden, und die ermittelten Vergasungsergebnisse gelten nur für den benutzten Apparat. Der calorimetrische Wert der zu Heiz-

und Treibzwecken verwendeten Mittelöle soll mittels der Calorimeterbombe nach BERTHELOT, MAHLER u. s. w. bestimmt werden. Als Beispiel sei die durch folgende Zahlenangaben charakterisierte Beschaffenheit und Zusammensetzung zweier amerikanischer Mittelöle angeführt.

Bezeichnung	Spez. Gew. bei 15°	(Methode KISSLING)		Die Paraffinaus- scheidung beginnt bei Grad	Farbe	Es destillieren bis Grad in Vol.-%				
		Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad			290	330	340	350	360
Mittelöl I	0,845	150	175	-5	hellgelb	0	8,5	15,0	37,0	70,0
						320	330	340	350	360
Mittelöl II	0,855	160	185	-1	hellgelb	0	3	19,5	38	52

5. Die Schmierölfabrikate.

Die Schmierleistung einer Flüssigkeit wird in erster Linie durch Benetzung von Zapfen und Lager und die Größe des Randwinkels bedingt; die Capillarität spielt also eine ausschlaggebende Rolle. Die benetzende Flüssigkeit (z. B. Wasser, Öl) sucht im Gegensatz zur nichtbenetzenden (z. B. Quecksilber) stets die engsten Stellen auszufüllen, und diese Kraft ist so groß, daß sie unter geeigneten Umständen eine Berührung der reibenden Flächen verhindert; denn die Capillarkraft wächst bei sehr dünnen Schichten mit der Abnahme der Größe der Krümmungsradien (vgl. auch unter Schmiermittel). Von großer Bedeutung für die in geschmierten Lagern sich abspielenden Vorgänge ist die innere Reibung des Schmieröls, die in der Zähigkeit zum Ausdruck kommt. Die äußere Reibung, d. h. die Reibung zwischen der Flüssigkeit und den angrenzenden festen Körpern, also zwischen Schmieröl und geschmierten Flächen, ist nach L. UBBELOHDES Anschauung von dem Benetzungsgrad, mithin auch von der Größe des Randwinkels unabhängig; man kann annehmen, daß alle hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten an allen festen Substanzen haften, daß die äußere Reibung mithin als unendlich groß zu setzen ist. Für die Bewegung des Schmieröls zwischen Zapfen und Lager ist also nur die Zähigkeit des Schmiermittels von maßgebender Bedeutung, ja nach UBBELOHDE (vgl. ENGLER-HÖFER, Das Erdöl, 1912, Bd. I, 63–87) ist es sogar falsch, irgend einem Öl besonderer Provenienz oder besonderer Herstellungsart eine höhere Schmierfähigkeit beizumessen, als einem andern gleicher Zähigkeit; denn es kommt nur auf die Zähigkeit des Öles an. Natürlich gilt dies aber nur hinsichtlich der physikalischen Beschaffenheit der Schmieröle; durch die chemische Zusammensetzung (z. B. Gehalt an asphaltartigen oder anderen Bestandteilen, die durch den Schmiervorgang im ungünstigen Sinn verändert werden) kann die Schmierleistung natürlich eine starke Veränderung erfahren. Ein Schmiermittel par excellence gibt es im mechanischen Sinn nicht, sondern nur ein für den gegebenen Fall bestes Schmiermittel, das durch seine Zähigkeit gekennzeichnet wird.

Was die Schmierarten betrifft, so hat man zu unterscheiden zwischen einfacher Lagerschmierung (Schmierung von Zapfen und Lager), Dampfzylinderschmierung und Turbinenschmierung. Bei der einfachen Lagerschmierung sind wieder auseinanderzuhalten die unter kontinuierlicher Zu- und Abführung des Öles erfolgende Schmierung und die sog. Ringschmierung, bei der die nämliche Ölmenge immer wieder zum Schmieren benutzt wird, indem ein lose oder fest der Achse (Welle) aufliegender, in das Öl tauchender und von diesem

beim Rotieren einen Teil mitnehmender Ring das Lager mit Schmieröl versorgt. Auch bei der Turbinenschmierung, bei der die Turbinenwelle gleichsam im Schmieröl schwimmt, was durch einen auf das Öl ausgeübten Gegendruck erreicht wird, kommt für längere Zeit die nämliche Ölmenge zur Benutzung. Die altgewohnte einfache Lagerschmierung, bei der fortdauernd frisches, d. h. noch nicht zur Schmierung benutztes Öl auf das Lager gelangt, stellt relativ geringe Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit des Schmieröls gegen die im Verlauf des Schmiervorgangs erfolgenden, auf die Veränderung seiner chemischen Zusammensetzung gerichteten Angriffe; man hat infolgedessen diese Widerstandsfähigkeit weit überschätzt, und in technischen Kreisen hatte geradezu das Dogma von der Unveränderlichkeit der Mineralöle Verbreitung und Glauben gefunden. Diesem Dogma wurde aber durch die bei der Ring- und Turbinenschmierung gesammelte Erfahrung der Boden untergraben, und in noch höherem Maße zeigte sich die Veränderlichkeit der Mineralschmieröle bei der Schmierung der mit hochüberhitztem Dampf gespeisten Zylinder von Dampfmaschinen und der ebenfalls auf hohe Temperatur erhitzten Zylinder der Explosionsmotoren. Die Veränderlichkeit der Mineralschmieröle macht sich bei wenig erhöhter Temperatur fast gar nicht bemerklich, wenn dem Lager fortdauernd frisches Öl zugeführt wird, wenn also das zufließende Öl das auf dem Lager befindliche fortgesetzt verdrängt. Sie zeigt sich in verhältnismäßig geringem Maße bei der Ringschmierung und bei der Wiederbenutzung des gebrauchten Öles nach erfolgter oberflächlicher Reinigung durch Filtration. Bei wesentlich erhöhter Temperatur und andauernder Benutzung der nämlichen Schmierölmenge, Verhältnissen, wie sie bei der Turbinenschmierung vorliegen, erfahren die Mineralöle starke Veränderungen; es bilden sich Oxydations- und Polymerisations- (Kondensations-) Produkte, und im weiteren Verlauf entstehen emulsionsartige, halbfeste Gemenge von Wasser, verändertem und unverändertem Schmieröl, welcher Vorgang allmählich einen solchen Umfang einnimmt, daß man die verhältnismäßig große Ölkammer entleeren, reinigen und mit frischem Schmieröl beschicken muß. Es handelt sich hier um einen argen Mißstand; denn einerseits sind die Ölverluste bedeutend, da die Ölkammern 100, 200 und mehr *kg* Öl fassen, und andererseits wird, was schlimmer ist, die Leistungsfähigkeit der Turbine stark beeinträchtigt. Die Bemühungen, durch Herstellung eines möglichst widerstandsfähigen Schmieröls diesen Störungen zu begegnen, haben, wie nicht anders zu erwarten, zu einem vollen Erfolg nicht geführt. Noch viel tiefgreifender aber sind die Änderungen, denen die Mineralschmieröle unterliegen, die zum Schmieren der sehr hohen Temperaturen ausgesetzten Dampf- und Motorenzylinder dienen. Hier geht die Zersetzung noch wesentlich weiter als bei der Turbinenschmierung; es entstehen asphalt- und kokartige Bestandteile, die mit noch unverändertem Zylinderöl und abgeriebenen Metallteilchen eine zähe Masse bilden. Bei den Dampfzylindern lagert sich diese Masse da ab, wo die Wirkung des strömenden Dampfes weniger zur Geltung kommt, und so werden nach und nach der freie Zylinderraum und die angrenzenden Räume stark verschmutzt. Auch hier hat sich die Technik dazu bequemen müssen, bei ihren auf diesem Gebiet geschaffenen Neuerungen die Veränderlichkeit der Mineralöle zu berücksichtigen.

Auf diese Veränderlichkeit hat schon vor einer Reihe von Jahren R. KISSLING mit besonderem Nachdruck hingewiesen und auch ein analytisches Verfahren (vgl. unten) angegeben, mittels dessen man den Grad der Widerstandsfähigkeit der Mineralschmieröle gegen die beim Schmiervorgang erfolgenden Angriffe zu bestimmen vermag.

Es sei hier noch ganz kurz auf den Begriff „Schlüpfrigkeit“ eingegangen, den UBBELOHDE als undefinierbar ganz ausgeschaltet wissen will. Man meinte und meint auch vielfach noch heute, daß die fetten Öle erheblich schlüpfriger seien, als die mineralischen gleicher Zähigkeit, und man macht von Mischungen zwischen Mineralölen und fetten Ölen zur Erhöhung der „Schlüpfrigkeit“ ausgiebigen Gebrauch; insbesondere erfreut sich das auf einen hohen Zähflüssigkeitsgrad gebrachte,

sog. geblasene (polymerisierte) Rüböl als Mischungsbestandteil großer Beliebtheit, und es wird allgemein behauptet, daß die mit etwas fettem Öl oder Talg versetzten Dampfzylinderschmieröle eine bessere Schmierleistung aufzuweisen haben als die unvermischten Zylinderöle. Den höchsten Anforderungen könne, so sagt man, nur ein dickflüssiges fettes Öl, z. B. das Ricinusöl gerecht werden. Wie man sieht, bedarf in diesem Punkt der Begriff „Schmierfähigkeit“ noch der Aufklärung, doch kann man wohl annehmen, daß die UBBELOHDESche Anschauung das Feld behaupten wird.

Wie schon oben angedeutet, ist die Schmierleistung eines Schmiermittels als relativer Begriff zu behandeln. Je größer der Druck, dem das Schmiermittel ausgesetzt ist, umso größer soll seine Zähigkeit sein; je größer die Geschwindigkeit der zu schmierenden Gleitfläche, umso geringer soll die Zähigkeit sein. Bei geringem Druck und geringer Geschwindigkeit der gleitenden Fläche werden kleine, bei hohem Druck und großer Geschwindigkeit große Anforderungen an das Schmiermittel gestellt. Bei geringem Druck und großer Geschwindigkeit muß das Schmiermittel eine geringe, bei großem Druck und geringer Geschwindigkeit eine große Zähigkeit besitzen.

Die Mineralmaschinenfette besitzen als bei gewöhnlicher Temperatur starre Schmiermittel eine sehr große Zähigkeit und innere Reibung; dagegen werden sie bei mäßig erhöhter Temperatur (40–50°) ziemlich dünnflüssig und nehmen nach der Wiedererstarrung eine die Schmierfähigkeit sehr ungünstig beeinflussende gummiartige Beschaffenheit an. Sie wären demnach als recht minderwertige Schmiermittel zu betrachten; doch besitzen sie 3 Vorzüge, die ihnen weite Verbreitung gesichert haben, sie haben sich nämlich 1. als sehr widerstandsfähig gegen Druck erwiesen, entsprechend ihrer großen Zähigkeit, 2. werden sie nur in geringem Maße aus dem Schmierlager herausgepreßt, so daß man mit ihnen sehr sparsam und daher wohlfeil schmiert, und 3. läßt sich mit ihnen sehr reinlich schmieren im Gegensatz zu der leicht Unreinlichkeit hervorrufenden Schmierung mit Öl. Ebenso wie die Zahl der Leuchtölsorten, hat man auch die Schmierölsorten dadurch ins Ungemessene vergrößert, daß man, um im Wettbewerbe besser bestehen zu können, den Fabrikanten Phantasienamen mit auf den Weg gegeben hat, die dann in den meisten Fällen geschützt worden sind. Nicht nur die Raffineure, sondern auch die zahllosen Schmierölhändler leisten in der Erfindung solcher Namen Unglaubliches, und andererseits gibt es, ganz abgesehen von dieser Sortenzucht durch Namengebung, Raffinerien genug, in deren jeder 100 und mehr verschiedene, d. h. sich wirklich, nicht nur durch die Benennung voneinander unterscheidende Schmierölfabrikate hergestellt werden. Großgezogen ist übrigens solche irrationelle Vielseitigkeit und Zersplitterung in erster Linie durch das Bestreben, den nur zu häufig ohne jede Sachkunde gestellten Anforderungen der Abnehmer gerecht zu werden. Auf dieses Gewirr von Phantasienamen und Schmierölfabrikaten kann hier natürlich nicht näher eingegangen werden; es genügt, unter tunlichster Beschränkung auf die amerikanischen und russischen Erdölen entstammenden Erzeugnisse die wichtigsten Schmierölsorten Revue passieren zu lassen.

a) **Lagerschmieröle.** a) Helle leichte Lagerschmieröle (Spindelöle).

Bezeichnung (diese hat natürlich mit den Handels- namen nichts zu tun)	Spez. Gew. bei 15°	Wird durch Paraffinaus- scheidung starr bei Grad	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING) offener Tiegel (vgl. unten))		Farbe	Viscosität (ENGLER-Zahl) bei 25°	Bemerkungen
			Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad			
Aus pennsylvanischem Erdöl.							
Spindelöl, dünn	0,865	—3	165	185	hellgelb	3,00	—
„ mittel	0,875	—1	195	230	gelb	5,00	—

Bezeichnung (diese hat natürlich mit den Handels- namen nichts zu tun)	Spez. Gew. bei 15°	Wird durch Paraffinaus- scheidung starr bei Grad	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING offener Tiegel (vgl. unten))		Farbe	Viscosität (ENGLER-Zahl) bei 25°	Bemerkungen	
			Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad				
Aus russischem Erdöl.								
Weißes Vaselineöl	0,870	{ noch nicht bei -30 }	160	195	weiß	4,50	{ Wird zur Her- stellung künst- licher Vaseline benutzt	
Spindelöl, mittel	0,890	desgl.	165	195	hellgelb	5,30		—
„ dick	0,900	{ noch nicht bei -20 }	190	230	„	9,30		—

β) Helle mittlere Lagerschmieröle (Maschinenöle).

Bezeichnung (vgl. oben)	Spez. Gew. bei 15°	Wird durch Paraffinaus- scheidung starr bei Grad	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING, offener Tiegel [vgl. unten])		Farbe	Viscosität (ENGLER-Zahl) bei		Bemerkungen
			Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad		25°	50°	
Aus pennsylvanischem Erdöl.								
Maschinenöl 0	0,890	0	210	240	rotgelb	8,00	3,20	—
" 00	0,917	3	220	260	{ nur in sehr dünnere Schicht durchsich- tig, rot, grüne Flu- orescenz }	16,00	4,60	—
Aus Erdölen anderer Herkunft.								
Maschinenöl I	0,920	5	185	235	{ nur in dünnere Schicht durchsich- tig, rot }	17,00	4,90	{ Wahrscheinlich aus deutschem Erdöl
" II	0,932	{ noch nicht bei -15 }	190	225	desgl.	14,50	4,40	Aus Texas-Erdöl
" III	0,900	desgl.	210	250	orange	14,00	4,20	{ Aus russischem Erdöl

γ) Helle schwere Lagerschmieröle (schwere Maschinenöle).

Bezeichnung (vgl. oben)	Spez. Gew. bei 15°	Wird durch Paraffinaus- scheidung starr bei Grad	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING, offener Tiegel)		Farbe	Viscosität (ENGLER-Zahl) bei		Bemerkungen
			Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad		25°	50°	
Maschinenöl A	0,910	{ noch nicht bei -15 }	210	255	orangerot	27,00	6,30	{ Aus russischem Erdöl desgl.
" B	0,913	desgl.	215	265	braunrot	36,00	8,00	
" C	0,932	-5	200	235	"	26,00	6,10	{ Wahrscheinlich aus Texas-Erdöl
" D	0,940	-5	205	250	{ undurch- sichtig bläuliche Flu- orescenz }	27,00	6,30	{ Aus deutschem Erdöl

Bis vor etwa einem Jahrzehnt hatte Rußland fast das Monopol hinsichtlich der Herstellung viscoser Lagerschmieröle; aber in neuerer Zeit gewinnt man auch aus anderen Erdölsorten, in erster Linie aus amerikanischen (texanischen u. s. w.), ja sogar aus deutschem Erdöl Schmieröle von gleich hoher Viscosität, die allerdings in mehrfacher Beziehung, besonders hinsichtlich ihres Verharzungsvermögens, den russischen Fabrikaten an Güte nachstehen. In Amerika unterscheidet man Schmieröle mit Paraffinbasis und solche mit Asphaltbasis, je nachdem sie paraffin- oder asphalthaltigen Erdölsorten entstammen, und hält letztere anscheinend für schmierfähiger (vgl. *Petr.* 9, 228).

δ) Dunkle Lagerschmieröle.

Bezeichnung (vgl. oben)	Spez. Gew. bei 15°	Beginnt zu fließen bei Grad	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING, offener Tiegel)		Farbe a. L. = im auffallenden Licht, d. L. = im durchfallenden Licht	Viscosität (ENGLE-Zahl) bei		Bemerkungen
			Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad		25°	50°	
Dunkles Maschinenöl I	0,910	unter -20	175	205	a. L.: schwarz- grün d. L.: braun	37,00	8,00	Aus russischem Erdöl
„ II	0,914	ca. -10	170	210	desgl.	50,00	11,00	desgl.
„ A	0,927	unter -20	170	195	a. L.: schwarz	16,50	5,00	Aus deutschem Erdöl
„ B	0,952	ca. -10	200	240	desgl.	44,00	9,60	desgl.

Diese dunklen Maschinenöle können wegen ihres Gehalts an asphaltartigen Stoffen nur für untergeordnete Schmierzwecke Verwendung finden.

b) Dampfzylinderschmieröle. α) Dunkle Zylinderschmieröle.

Bezeichnung (vgl. oben)	Spez. Gew. bei 15°	Beginnt zu fließen bei Grad	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING, offener Tiegel)		Farbe a. L. = im auffallenden Licht, d. L. = im durchfallen- den Licht	Viscosität (ENGLER-Zahl) bei		Bemerkungen
			Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad		50°	100°	
Aus pennsylvanischem Erdöl.								
Zylinderöl I	0,895	5	295	345	a. L.: grün- schwarz d. L.: braun	29,00	4,00	—
„ II	0,903	3	310	360	desgl.	40,00	5,00	—
„ III	0,905	0	340	385	desgl.	60,00	7,00	—
Aus Erdölen anderer Herkunft.								
Zylinderöl A	0,928	0	295	345	a. L.: grün- schwarz d. L.: braun	30,00	4,10	Aus russischem Erdöl
„ B	0,928	0	270	320	desgl.	50,00	6,00	desgl.
„ C	0,950	7	285	335	desgl.	27,00	3,80	Aus deutschem Erdöl

β) Helle Zylinderöle.

Bezeichnung (vgl. oben)	Spez. Gew. bei 15°	Beginnt zu fließen bei Grad	Gehalt an niedrig siedenden Anteilen (Methode KISSLING, offener Tiegel)		Farbe a. L. = im auffallenden Licht, d. L. = im durchfallen- den Licht	Viscosität (ENGLER-Zahl) bei		Bemerkungen
			Flammpunkt Grad	Brennpunkt Grad		50°	100°	
Aus pennsylvanischem Erdöl.								
Zylinderöl A	0,884	34	275	315	a. L.: grünlich- rot d. L.: rot	15,00	2,90	—
„ B	0,886	30	290	340		desgl.	23,00	3,50
„ C	0,890	10	305	345	desgl.	28,00	4,00	—
Aus russischem Erdöl.								
Zylinderöl I	0,913	—15	235	285	a. L.: bläulich- rot, d. L.: braunrot	12,00	2,30	—
„ II	0,915	—5	250	300		desgl.	15,00	2,90

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, sind die pennsylvanischen Zylinderöle den russischen hinsichtlich der Höhe des Flamm- und Brennpunktes durchschnittlich weit überlegen; die hellen Sorten auch hinsichtlich der Viscosität. Dagegen besitzen die russischen hellen Zylinderöle einen viel niedrigeren Erstarrungspunkt als die pennsylvanischen. Das dunkle deutsche Zylinderöl ist sehr asphaltreich und daher ganz minderwertig.

Das vorwiegend pharmazeutische Verwendung findende Vaseline ist entweder weitgehend entfärbtes pennsylvanisches Zylinderöl („natürliches“ Vaseline) oder eine Mischung von hellem paraffinfreien Mineralöl — hauptsächlich stark entfärbtem, russischem Spindelöl — mit Ceresin.

Über die im allgemeinen (von Behörden) an die Beschaffenheit der Mineral-schmieröle gestellten Anforderungen mag noch folgendes mitgeteilt werden

Von den hellen Maschinenölen soll Eismaschinenöl einen Kältepunkt (Erstarrungspunkt) von nicht über -21° besitzen, Stellwerksöl für Eisenbahnbetrieb von nicht über -15° . Bei Dampfturbinenölen kommt es in erster Linie auf möglichst geringen Gehalt an asphaltbildenden Stoffen, also auf eine niedrige Verharzungszahl an. Für Luftkompressionsmaschinen mit gekühlten Zylinderwänden benutzt man dünnflüssige, für Schieberkompressoren dickflüssige Öle mit hohem Flammpunkt. Gasmotoren und Dieselmotoren verlangen zur Schmierung von Zylinder und Pumpe sehr viscosen Öle mit hohem Flammpunkt. Automobilzylinderöle sollen arm an hochsiedenden Anteilen sein, da sonst infolge der Mitverbrennung eines Teiles des Schmieröls im Explosionszylinder leicht Kokbildung eintritt. Der Säuregehalt aller dieser reinen Mineralschmieröle soll — als SO_3 berechnet — 0,01% nicht übersteigen. Bei den mit fetten Ölen gemischten Mineralschmierölen liegt der Säuregehalt natürlich wesentlich höher; so wird für ein aus höchstens 70% Mineralöl und mindestens 24% geblasenem Rüßöl bestehendes Marinschmieröl eine Säurezahl von nicht über 3,5 (zur Neutralisation von 1 g Öl erforderliche Anzahl mg KOH) vorgeschrieben. Für ein Compoundmaschinenöl mit mindestens 10% Rüßöl läßt eine andere Behörde einen Säuregehalt von höchstens 0,15% (als SO_3 berechnet) zu. Von dunklen, zur Schmierung von Eisenbahnwagenachsen bestimmten Mineralölen wird behördlicherseits verlangt, daß ihr Erstarrungspunkt nicht über -5° (für Sommeröl) bzw. nicht über -12 bis -20° (für Winteröl) liege. Der Gehalt an in Normalbenzin unlöslichen Stoffen (Asphalt) soll höchstens 0,2 bis 0,5% betragen, d. h. die von verschiedenen Eisenbahnbehörden für den Erstarrungspunkt des Winteröls und den Asphaltgehalt gestellten Anforderungen bewegen sich innerhalb der Grenzen -12 und -20° bzw. 0,2 und 0,5%. Die an Dampfzylinderöle gestellten Anforderungen sind sehr verschieden; es wird nämlich vorgeschrieben für die Viscosität bei 50° mindestens 30 bis mindestens 60, bei 100° mindestens 3 bis mindestens 7, für den Flammpunkt im PENSKY-MARTENS-Apparat (vgl. unten) mindestens 250 bis mindestens 300°, im offenen Tiegel mindestens 270 bis mindestens 334°, für den Säuregehalt — berechnet als SO_3 — höchstens 0,01–0,1%, je nach dem zulässigen Gehalt an fettem Öl, der 7,5% nicht übersteigen darf, von den meisten Behörden aber überhaupt als unzulässig betrachtet wird. Bezüglich des Asphaltgehalts lauten die Vorschriften ebenfalls sehr ungleich. Von den überaus zahl-

reichen Präparaten, die man als Starrschmieren zu bezeichnen pflegt – es gehören hierher die Mineralmaschinenfette (konsistenten Maschinenfette), die Zahn- und Kaminradfette, Achsenlagerfette, Ketten- und Seilschmieren, Kühl- und Sicherheitsschmiermittel u. s. w. – seien hier nur die vielverwendeten, aus Kalk, Rübölseife und Mineralöl bestehenden Fabrikate erwähnt, von denen bereits oben die Rede war. Man verlangt von ihnen, daß sie sich bei Wärmegraden von -5 bis $+25^{\circ}$ in ihrer Konsistenz nur unbedeutend ändern, daß sie bei längerem Lagern oder nach 10stündigem Erhitzen auf 100° nicht verharzt und eingetrocknet erscheinen. Ihr Säuregehalt soll $0,3\%$ – als SO_3 berechnet –, ihr Wassergehalt 4% nicht übersteigen.

Bezüglich der sog. wasserlöslichen oder emulgierbaren Mineralöle (Bohröle, Fräsöle, Textilöle) vgl. die Artikel Schmieröle und Textilöle.

6. Das Paraffin.

Von der Verwendung des Paraffins ist in dem die Braunkohlenschwelerei behandelnden Abschnitt (vgl. Bd. III, 17) die Rede, so daß hier nur einiges nachzutragen bleibt. Als wichtigste Eigenschaft des Paraffins gilt sein Erstarrungspunkt, der bei den meisten Sorten zwischen 51 und 55° liegt; doch sind auch Hartparaffine im Handel, deren Erstarrungspunkt über 60° beträgt, wie andererseits Weichparaffine mit sehr niedrigem, zwischen 40 und 45° liegendem Erstarrungspunkt. Zur Erhöhung der Verwendungsfähigkeit und des Verkaufswertes von Weichparaffinsorten, deren Erstarrungspunkt zwischen 45 und 50° liegt, hat man diesen nach einem von LIEBREICH erfundenen Verfahren (*D. R. P.* 136917) hoch schmelzende Stoffe, wie Stearinsäureanilid oder Montanwachs zugesetzt. Nach GRAEFES Untersuchungen (*Ch. Ztg.* 1904, 1148) bildet der zuerst auskristallisierende Zusatzstoff im Weichparaffin eine Art von Skelet, ein Zellgewebe und verleiht ihm einen höheren Grad von Festigkeit; doch machen sich bei der Verwendung des so gehärteten Weichparaffins als Kerzenmaterial dessen unangenehme Eigenschaften (Abtropfen u. s. w.) trotz der Härtung bemerkbar (vgl. *Ch. Ztg.* 1906, 1235; 1907, 19, 60). Alle Handelsparaffine sind Gemische fester Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Erstarrungspunkt; je enger die Erstarrungsgrenzen liegen, umso wertvollere Eigenschaften besitzt das Paraffin; nach GRAEFES Untersuchungen eignen sich manche, insbesondere amerikanische Paraffinsorten deshalb nicht zur Herstellung von Kerzen, weil sie aus Kohlenwasserstoffen von sehr verschiedenem Erstarrungspunkt zusammengesetzt sind, weil also bei ihnen die Erstarrungsgrenzen weit auseinander liegen; die aus ihnen hergestellten Kerzen werden leicht krumm und neigen zum „Ablaufen“ beim Brennen. Über eine exakte Methode zur Bestimmung der Erstarrungsgrenzen von Paraffin, wie sie z. B. die fraktionierte Destillation zur Ermittlung der Siedegrenzen darstellt, verfügt man zwar nicht, doch hat R. KISSLING ein indirektes Prüfungsverfahren angegeben, mittels dessen man das Intervall der Erstarrungsgrenzen wenigstens zu schätzen vermag. Wenn man nämlich gemäß der von SHUKOFF gegebenen Methode (vgl. unten) zur Bestimmung des Erstarrungspunktes das DEWARsche Gefäß so lange schüttelt, bis das geschmolzene klare Paraffin sich zu trüben beginnt, dann das Gefäß ruhig stehen läßt und minutlich die Temperatur abliest, so bleibt nach einer gewissen Dauer des Sinkens das Quecksilber während einiger Minuten auf einem Punkt stehen. Je länger diese Konstanz des Thermometerstandes anhält, umso enger sind die Erstarrungsgrenzen des betreffenden Paraffins, umso besser ist es also. Auch über die zahlreichen Verwendungszwecke der verschiedenen Paraffinsorten als Kerzenmaterial, zur Zündholzimprägnierung, als elektrotechnisches Isolierungsmaterial, zur Gewebeappretur, zur Bereitung pharmazeutischer Präparate, zur Herstellung von Wachspapier, in der Medizin und Mikroskopie u. s. w. ist bereits im Artikel Braunkohlenschwelerei berichtet worden (vgl. Bd. III, 22). Abgesehen vom Erstarrungspunkt wird auch auf die Widerstandsfähigkeit des Paraffins gegen die

Einwirkung des Lichtes (Vergilbungsgrad, Oxydationsfähigkeit), ferner auf den Geruch, auf die Farbe und sonstiges Aussehen im auffallenden und durchfallenden Licht besonderer Wert gelegt; blasige, grobkristallinische, opake, fleckige Paraffinarten sind unbeliebt, das Paraffin soll rein weiß, transparent, von feinkörniger, alabaster-ähnlicher Struktur sein.

7. Neben- und Abfallprodukte.

Auf diese näher einzugehen, verbietet Raummangel. Kurz erwähnt sei, daß der für elektrotechnische Zwecke Verwendung findende Erdölkok ganz frei von Bitumen und fast frei von Mineralstoffen (Asche) sein soll. Als Heizmaterial besitzt dieser Kok natürlich einen vergleichsweise sehr hohen calorimetrischen Wert.

Über Erdölasphalt s. Bd. I, 625.

Über die Verwertung und Verwendung der Abfallprodukte (Abfallsäure, Abfallaure, regenerierte Säure, Säureharze, Naphthensäuren u. s. w.) ist oben (S. 678 bis 681) berichtet worden.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die Versuche, durch entsprechende Verarbeitung des Erdöls ein an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiches Destillat und aus diesem Teerfarbstoffe und andere hochwertige Produkte zu erzeugen, bis jetzt wenig erfolgreich verlaufen sind.

VII. Untersuchung.

Zur Untersuchung und Wertbestimmung der Erdöle und der Erdölprodukte bedient man sich vorwiegend sog. konventioneller Methoden, deren Zahl im Laufe der Jahre dank emsiger Forschung eine erkleckliche Höhe erreicht hat. Die wichtigsten dieser Methoden sollen im nachstehenden kurz besprochen werden; daran schließt sich eine gedrängte Schilderung des bei der Wertbestimmung der Erdölprodukte innezuhaltenden Untersuchungsganges.

A. Die Methoden zur Untersuchung und Wertbestimmung der Erdöle und der Erdölprodukte.

1. Bestimmung des *spez. Gew.* und des Ausdehnungskoeffizienten. Man bedient sich gewöhnlich der hydrostatischen Wage oder geeichter Aräometer, ferner der Pyknometer oder, wenn nur sehr geringe Mengen zur Verfügung stehen, der sog. Schwimmethode. Zur Ermittlung des Ausdehnungskoeffizienten dient das Dilatometer, z. B. das von HOLDE angegebene (vgl. D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle, 4. Aufl., S. 131).

2. Die spezifische Wärme bestimmt man nach E. GRAEFE mittels der HEMPELSCHEN Calorimeterbombe (*Petr.* 2, 521), die Verdampfungswärme mittels des v. SYNIEWSKISCHEN Apparats (*Z. angew. Ch.* 11, 621 [1898]), den Heizwert mit Hilfe der von KROECKER verbesserten BERTHELOI-MAHLERSCHEN Calorimeterbombe (HOLDE, a. a. O. S. 21; ferner Bd. III, 239).

3. Zur Bestimmung des Wassergehalts bedient man sich entweder der Destillationsmethode unter Zusatz von mit Wasser gesättigtem Xylol oder der Zentrifugierung, indem man das in geeignet gestalteten, graduierten Glasgefäßen befindliche, mit Benzin verdünnte Rohöl so lange zentrifugiert, bis sich die zur Abscheidung gelangte Wasser- und Schmutzschicht nicht mehr vermehrt (*Ch. Ztg.* 1909, 1259). Nach E. GRAEFES Vorschlag soll man das aus 1 *ccm* der mit 15 *ccm* wasserfreien Äthers verdünnten Ölprobe nach Zugabe von gepulvertem Natriummetall entwickelte Wasserstoffvolumen messen (*Petr.* 1, 815).

4. Bestimmung des Aschegehalts. Von Leuchtölen nimmt man 500 *ccm* in Arbeit, destilliert den größten Anteil ab und bringt den Rest (etwa 50 *ccm*) in einem Platintiegel zur Verbrennung, indem man ein kleines zusammengerolltes, aschefreies Stück Fließpapier mittels der Schlinge eines quer über dem Tiegel liegenden Platindrahtes so in der Mitte des Tiegels festhält, daß es, bis auf den Boden des Tiegels tauchend, als Docht wirkt; Schäumen oder Spritzen tritt dann nicht ein. Der Rückstand wird nach Befeuchtung mit Ammoniumnitrat verascht. Bei Schmierölen verfährt man ähnlich, nimmt aber geringere Mengen in Arbeit.

5. Bestimmung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes. a) Beginn der Paraffinausscheidung. Die in einem Reagenszylinder befindliche Öl- (Leuchtöl-) Probe wird in den inneren gekühlten Luftraum eines mit einer geeigneten Kältemischung (Eis und Kochsalz) beschickten Abkühlungsapparats gebracht. In das Öl taucht ein an einem Faden hängendes kleines Thermometer, dessen Skala von -20 bis $+20^{\circ}$ reicht, derart ein, daß seine Quecksilberkugel unmittelbar über dem Boden schwebt. Man nimmt in bestimmten Zeitabständen, deren Dauer sich nach der Schnelligkeit der Abkühlung richtet, das Reagensglas zur raschen Beobachtung aus dem Kühlapparat heraus, hält den unteren Teil des Reagensglases vor das Auge und läßt das Thermometer hin- und herpendeln. Die Temperatur, bei der eine leichte, durch Ausscheidung von Paraffinkriställchen hervorgerufene Trübung eben sichtbar wird, bildet das Kriterium für den Paraffingehalt der Ölprobe.

b) Erstarrungspunkt. Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Maschinenölen bedient man sich der nämlichen Apparatur; man füllt das Reagensglas bis zu einer Marke mit dem Öl, senkt das Thermometer so weit ein, daß sich die Oberkante der Quecksilberkugel 2 *mm* unter der Oberfläche

fläche befindet, bringt das so beschickte Reagensglas in den Abkühlungsapparat und beobachtet das Verhalten des Öles in der oben geschilderten Weise; indessen bildet hier nicht der Beginn der Paraffinausscheidung, sondern das Starrwerden der Oberfläche das Kriterium. Man nimmt zu dem Ende das Reagensglas in bestimmten Zeitabständen, nämlich jedesmal, wenn die Temperatur des Öles um ca. $0,5^\circ$ gesunken ist, aus dem Abkühlungsapparat und beobachtet unter schwachem Neigen des Glases, ob die Oberfläche noch beweglich ist. Wenn diese Beobachtung stets in gleicher Weise, gleichsam mit automatischer Genauigkeit, vorgenommen wird, so erhält man bei wiederholter Prüfung der nämlichen Ölprobe übereinstimmende Ergebnisse.

c) Schmelzpunkt von paraffinreichen Ölen und öltreichen Paraffinmassen (KISSLING Methode). Der durch Abb. 283 veranschaulichte, aus Kupfer gefertigte Behälter von 150 mm Höhe und 200 mm lichtem Durchmesser wird bis zu einer in $\frac{2}{3}$ der Höhe befindlichen Marke mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur während der Versuchsdauer 70° betragen soll. Den Boden eines auf diesen Behälter als Deckel aufzusetzenden zweiten flachen Metallbehälters von 50 mm Höhe bedeckt eine Asbestscheibe, auf der ein ringförmiges Gestell ruht, das aus 2 konzentrisch angeordneten, mit Auskerbungen versehenen Messingstreifen besteht. Dieses Gestell dient zur Aufnahme der die Ölproben enthaltenden Glaszylinderchen und des ebenfalls in einem mit Öl beschickten Glaszylinderchen befindlichen Thermometers. Diesen zweiten Behälter, der durch das auf 70° Wärme gehaltene Wasser gleichmäßig erwärmt wird, bedeckt man nach Einlegung der Proben mit einer dicken Glasplatte. Die genau gleich gearbeiteten Glaszylinderchen von 70 mm Höhe und 18 mm Durchmesser beschickt man

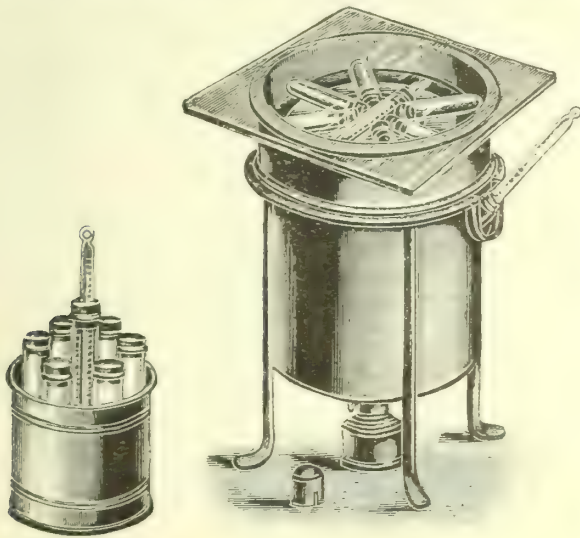


Abb. 283 und 284. Apparat nach KISSLING zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Ölen und öltreichen Paraffinmassen.

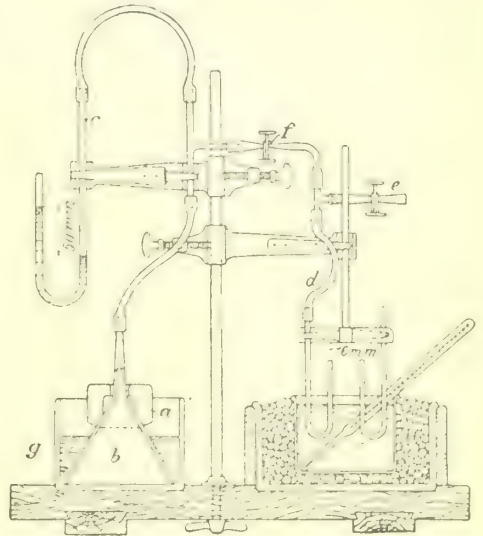


Abb. 285. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes paraffinarmer Öle.

bis zu einer in $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe angebrachten Marke mit den zu prüfenden Ölen, die man durch vorsichtiges Erwärmen von Wasser und Luft befreit hat. Die beschickten Zylinderchen, deren eines, mit dem Thermometer versehene eine bei ca. 45° schmelzende Mischung von hellem Zylinderöl und Ceresin enthält, stellt man in ein durch Abb. 284 veranschaulichtes Gefäß aus Messing, dessen Boden ein Messingsieb bildet, über dem in entsprechender Höhe 2 mit je 7 (1 zentralem und 6 peripheren) Löchern versehene Zwischenböden angeordnet sind; das mit dem Thermometer versehene Zylinderchen kommt in die Mitte, die mit den zu prüfenden Ölen beschickten werden in die peripheren Löcher gestellt. Durch Einsetzen des so vorbereiteten Gefäßes in Eiswasser oder in eine Kältemischung kühlt man die Ölproben auf 0° oder -10° (je nach dem Schmelzpunkt der Öle) ab, legt dann die 7 Zylinderchen auf das oben beschriebene Messinggestell, setzt dieses auf die im oberen Behälter befindliche Asbestscheibe und bedeckt den Behälter mit der Glasscheibe, durch die man das Verhalten der Ölproben beobachtet. Sobald das Zerfließen beginnt, liest man den Thermometerstand ab und notiert ihn als Schmelzpunkt der betreffenden Ölprobe.

d) Schmelzpunkt paraffinfreier oder sehr paraffinarmer Öle. Das Öl wird zur Entfernung groberer Fremdstoffe durch ein $\frac{1}{2}$ mm-Maschensieb bei Zimmerwärme filtriert. Zur Beurteilung des Einflusses, den eine Erhitzung des Öles auf das Verhalten beim Abkühlen äußert, prüft man nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren 2 unerwärmt gebliebene Proben, ferner 2 während 10 Minuten auf 50° im Wasserbad erwärmte und – bei strengen Anforderungen – noch eine fünfte, die, nach der Erwärmung und darauffolgenden einstündigen Abkühlung auf die Prüfungstemperatur oder auf -25° wieder auf Zimmertemperatur gebracht worden ist. Diese mehrfachen Prüfungen sind erforderlich, weil die dunklen asphaltartigen Schmieröle infolge ihrer kolloidalen Beschaffenheit durch Erwärmung und Abkühlung häufig beträchtliche Veränderungen hinsichtlich ihres Schmelzpunktes erfahren. Den von den preussischen Bahnverwaltungen vorgeschriebenen Prüfungsapparat veranschaulicht Abb. 285.

Der oben durch die Schlauchklemme *f* und das Wassermanometer *c* zunächst abgeschlossene Trichter *b* wird, beschwert durch das Gewicht *a*, in das im Gefäß *g* befindliche Wasser gesetzt. Dadurch entsteht in dem abgeschlossenen Luftraum ein der Niveaudifferenz des Wassers entsprechender Druck, der im Manometer gemessen wird. Die Einstellung auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugießen von Wasser oder Lüften des Quetschhahnes *f* bei gleichzeitigem Öffnen des Quetschhahnes *e*. Zur Versuchsausführung werden ungleichschenklige U-Röhrchen, deren lichter Durchmesser 6 mm beträgt — auch an den Biegungsstellen der Röhrchen soll die Abweichung vom Mittel (6 mm) nicht mehr als 0,3 mm betragen — durch den langen Schenkel bis zu der in 30 mm Höhe an jedem Schenkel angebrachten Nullmarke mittels kleiner Pipetten mit den in oben erwähnter Weise vorbereiteten Ölproben beschickt. Die Abkühlung der so beschickten U-Röhrchen in den Kältelösungen soll 1 Stunde dauern, und die Oberfläche soll sich mindestens 10 mm unter der Oberfläche der Salzlösung befinden. Als Salzlösungen, die beim Gefrieren — die Kälte erzeugt man mittels einer Mischung von 2 T. Eispulver und 1 T. Viehsalz — eine bestimmte Temperatur besitzen, seien aufgeführt eine Lösung von:

13,0 T. Kaliumnitrat	} in 100 T. Wasser ergibt beim Gefrieren eine Temperatur von	
3,3 „ Natriumchlorid		- 5°
22,5 „ Kaliumchlorid		desgl. - 10°
25,0 „ Ammoniumchlorid		desgl. - 15°

Nachdem die betreffende Kältelösung 1 Stunde lang auf die Ölproben eingewirkt hat, verbindet man die langen Schenkel der U-Röhrchen mit dem Druckerzeuger mittels des Schlauches *d*; zuvor zieht man den Quetschhahn *e* von dem Schlauch des Zweigstückes ab, damit eine Zusammenpressung der Luft während des Aufsetzens der Schläuche vermieden wird. Nach Wiederaufsetzen des Quetschhahns *e* läßt man durch Öffnen des Quetschhahns *f* den Druck 1 Minute lang auf die Öle einwirken; dann stellt man durch Abziehen des Quetschhahns *e* den gewöhnlichen Luftdruck in der ganzen Luftleitung wieder her und nimmt die U-Röhrchen aus dem Kältebad. Die an der Skala des kürzeren Schenkels abgelesene Höhe des Ölaufstiegs, die man auch nach dem Zurückfließen des Öles erkennen kann, bildet das Maß für das Verhalten der Öle beim Abkühlen. R. KISSLING hat dieses Verfahren dadurch sehr vereinfacht, daß er an Stelle der Druckluft die Schwerkraft als bewegendes Agens benutzt (vgl. R. KISSLING, Laboratoriumsbuch der Erdölindustrie, 1908, 10).

e) Erstarrungspunkt des Rohparaffins, Reinparaffins, Ceresins u. s. w. Man bedient sich hierzu eines DEWARschen Vakuummantelgefäßes (s. Abb. 321, Bd. III, 748) von 50 ccm Inhalt, beschickt es mit etwa 35 ccm der geschmolzenen Paraffinprobe und setzt mittels Korkverschlusses ein erwärmtes Thermometer auf, dessen Quecksilbergefaß bis in die Mitte des Paraffins taucht, dessen Skala von 47–57° reicht und in 1/10° geteilt ist. Das so beschickte Gefäß wird 1 Stunde lang in einem auf 60° erwärmten Wasserbad belassen — liegt der Erstarrungspunkt des Paraffins über 57°, so muß man ein Thermometer mit weiter reichender Skala benutzen und das Wasserbad auf 65° erwärmen —, dann schüttelt man das Gefäß so lange, bis das klare Paraffin sich zu trüben beginnt. Hierauf läßt man das Gefäß stehen und liest minutlich die Temperatur ab; bleibt sie mindestens 2 Minuten lang konstant, so gilt der betreffende Temperaturgrad als Erstarrungspunkt des Paraffins. Folgende Daten lassen für einen beliebigen Fall den Verlauf der Temperaturkurve erkennen:

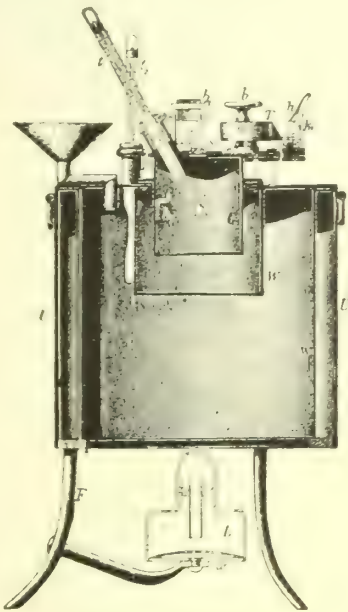
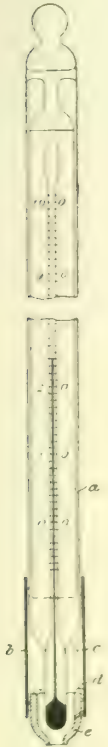
Anfangs- temperatur 59°	Schüttelzeit 8 Minuten	Beginn der Trübung bei 52°	Temperatur nach Verlauf von					
			1	2	3	4	5	6 Minuten
			51,99	51,96	51,82	51,59	51,44	51,31°

Temperatur nach Verlauf von											
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 Minuten
51,22	51,19	51,16	51,16	51,16	51,15	51,13	51,12	51,11	51,09	51,07	51,07°

Diese von KISSLING angegebene Versuchsausführung der von A. SHUKOFF ausgebildeten Methode liefert sehr genaue Ergebnisse.

f) Tropfpunkt. Der durch Abb. 286 veranschaulichte Apparat besteht aus einem Einschlußthermometer *a* und einer das Quecksilbergefaß umgebenden zylindrischen, geschliffenen, 10 mm langen, an der unteren Mündung 3 mm weiten Glashülse *e*, die von einer mit dem Thermometer fest verbundenen, federnden Metallhülse *b* gehalten wird. Das Thermometergefäß ist überall gleich weit von der Wandung der Glashülse entfernt, deren oberer Rand sich etwa 2 mm über der Oberkante des Quecksilbergefaßes befindet. *c* ist eine kleine Lüftungsöffnung, *d* bezeichnet einen von 3 Sperrstäben, welche die stets gleiche Lage des Quecksilbergefaßes in der zu prüfenden Masse gewährleisten. Die kleine Glashülse wird mit der zu prüfenden Masse gefüllt, sei es — bei salbenartigen Körpern — durch Hineinstreichen, sei es durch Eingießen geschmolzener Substanzen. Dann befestigt man die Glashülse am Thermometer, indem man sie so weit in die Metallhülse schiebt, wie die Sperrstäben es gestatten. Der fertig beschickte Apparat wird in einem etwa 4 cm weiten Reagensrohr mittels eines Korkes befestigt und im Wasserbad — man nimmt hierzu zweckmäßig ein Becherglas von 3 l Inhalt — erwärmt, u. zw. soll die Temperatur des Bades minutlich um 1° ansteigen. Als Tropfpunkt gilt der Temperaturgrad, bei dem der erste Tropfen abfällt. Ausdrücklich sei übrigens bemerkt, daß man scharf zu unterscheiden hat zwischen Substanzen, die in geschmolzenem Zustand in die Glashülse gegossen werden dürfen, und solchen, die eingestrichen werden müssen, weil sie, wie z. B. die Starrschmier, ihre Konsistenz nach dem Schmelzen wesentlich verändern.

6. Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes. a) Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Behälter. α) Der ABEL-PENSKY-Apparat. Dieser neuerdings von der Internationalen Petroleum-Kommission adoptierte Apparat, der durch Abb. 287 veranschaulicht wird, besteht aus dem zur Erwärmung des zu prüfenden Leuchtöls dienenden Wasserbad *W*, dem Kessel *G* und dem Verschlussdeckel, der das Thermometer *t*, und die durch ein Triebwerk *T* betätigte Zündvorrichtung *b*, trägt. Der Wasserbehälter *W* ist mit dem Fülltrichter *C*, einem Überlaufrohr und dem Thermometer *t*, versehen. Das in der Mitte von *W* eingelötete Kupfergefäß bildet einen Hohlraum, in den das Gefäß *G*, nachdem man es bis zur Marke *h*, mit dem zu prüfenden Leuchtöl beschickt hat, eingesenkt wird. Mehrere Öffnungen im Deckel und Schieber werden in der einen Endlage des durch Triebwerk *T* betätigten Schiebers verdeckt, in der andern freigegeben. Nach Aufziehen des Triebwerks mittels Schraube *b* drückt man den Hebel *h* herunter; die dadurch ausgelöste Spannkraft der Feder des Triebwerks bewegt den Schieber *S*, so daß die Öffnungen im Deckel und Schieber freigegeben werden und mittels eines Knaggens das kleine Lämpchen *e* um seine horizontale Achse so weit gedreht wird, daß die eine kleine Zündflamme tragende Drahhülse *d* durch die freigegebene Öffnung in den Luft und Leuchtöldampf enthaltenden Gasraum des Kessels *G* genau 2 Sekunden lang eintaucht. Der Temperaturgrad, bei dem das



Grundriss des Apparats mit der Zündvorrichtung

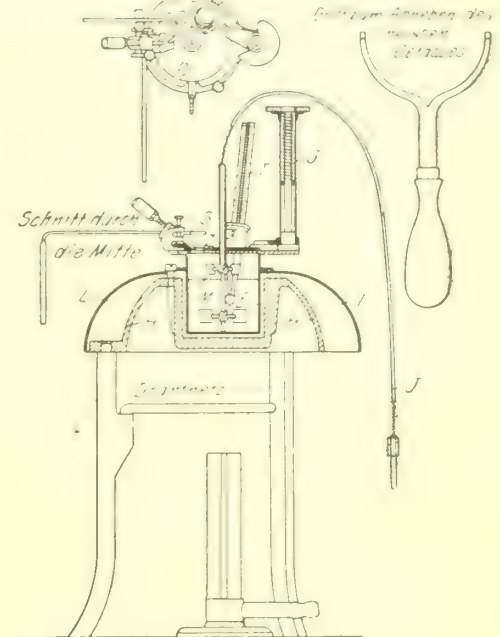


Abb. 286. Abb. 287. ABEL-PENSKY-Apparat.

Abb. 288. PENSKY-MARTENS-Apparat.

Gemisch von Luft und Leuchtöldampf durch das Zündflämmchen zur Explosion gebracht wird, gilt als Flamm- oder „Test“ der betreffenden Leuchtölprobe. Jedem behördlich geeichten „Petroleum-prober“ wird eine sehr ausführlich gehaltene Beschreibung und Gebrauchsanweisung beigegeben; deshalb kann hier auf weitere Angaben verzichtet werden.

β) Der PENSKY-MARTENS-Apparat. Dieser durch die Abb. 288 veranschaulichte Apparat besteht aus dem Eisenkörper *H*, der durch den mit Asbestpappe bekleideten Messingmantel *L* vor zu starker Wärmeabgabe geschützt wird. Man beschickt den Kessel *E*, der, durch eine Luftschicht davon getrennt, im Eisenkörper *H* ruht, bis zur 35 mm über dem Boden gelegenen Marke *M* mit dem zu prüfenden Öl, erhitzt dann den Apparat mittels eines großflämmigen Brenners, beginnt von 100 bis 200° an – je nach dem Flamm- und Brennpunkt der betreffenden Ölprobe – den Handrührer *J* regelmäßig zu bewegen und läßt dann, nachdem die Temperatur des Öles um 20°, vom Beginn des Rührens an gerechnet, gestiegen ist, durch Drehen des Handgriffs *G* das Zündflämmchen *Z* mit der gleichen automatenhaften Präzision in die freigegebene Deckelöffnung eintauchen, wie dies beim ABELschen Petroleumprober das Triebwerk besorgt. Während des Eintauchens wird das Rühren unterbrochen. Die Temperatur des Öles darf von 20° unterhalb des Flamm- und Brennpunktes an nur noch um 4–6° minutlich steigen, vorher um 6–10°, um zu lange Versuchsdauer zu vermeiden. Dem Verlöschen des Zündflämmchens beim Eintauchen, was ziemlich häufig vorkommt, begegnet man mittels des neben der Zündflamme befindlichen Sicherheitsflämmchens *S*. Weichen die bei der Prüfung einer Ölprobe erhaltenen Ergebnisse um mehr als 3° voneinander ab, so ist der Versuch ein oder mehrere Male zu wiederholen. Bei Prüfung von Ölen, deren Flamm- und Brennpunkt sehr hoch liegt, ist es infolge der hohen Temperatur ziemlich schwierig, einigermaßen befriedigende Daten zu erzielen; Abweichungen vom Mittel um 5° sind dann keine Seltenheit.

b) Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes im offenen Behälter. Ein den betreffenden Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden zugrunde gelegter Apparat besteht aus einem 4 cm hohen und 4 cm weiten Porzellantiegel *a* (Abb. 289), der im Einsatz *h* der halbkugelförmigen, 18 cm breiten Blechschale *b* steht und auf der darunter befindlichen, 1,5 cm hohen, die Seitenwandung des Tiegels nicht berührenden Sandschicht erhitzt wird. Die Schale *b* ist fest mit dem Dreifuß verbunden, durch den Einsatz *h* ist die Stellung des Tiegels auf dem Sand genau bestimmt. Seitlich am Rand der Schale ist ein kurzes Rohr *i* befestigt, in das der Bolzen *k* eingepaßt ist. Das Rohr hat oben und unten in der Längsrichtung einen 30 mm langen Schlitz, in dem sich ein unten mit dem Bolzen *k*, oben mit dem Zündrohr *g* fest verbundener Stift *l* bewegt. Am linken Ende biegt der Schlitz rechtwinklig um, wodurch das Zurückfallen des Zündrohrs in die punktiert gezeichnete Ruhelage ermöglicht wird. Der Bolzen *k* ist am rechten Ende mit einem Holzgriff *o* zur Führung versehen. Die Stellung des in wagrechter Lage befindlichen Zündrohrs ist so gewählt, daß sich die Spitze 2 mm über dem Tiegelrand befindet. Beim Erhitzen des Oles auf etwa 150°, dem mittleren Flammpunkt der gebräuchlichen Waggonachsenöle, steigt das Öl im Tiegel um ca. 4 mm; es befindet sich also bei der nahe dem Flammpunkt liegenden Temperatur nicht mehr 10, sondern nur noch 6 mm vom Tiegelrand entfernt. Da die Flamme 10 mm lang ist, so müßte die Zündrohrmündung 6,5 mm vom Tiegelrand entfernt sein, wenn die Flammenspitze, wie es die Vorschrift verlangt, der Oberfläche bis auf 2–3 mm genähert werden soll. Erfahrungsgemäß wird aber die Zündflamme durch die aufsteigenden Oldämpfe seitlich

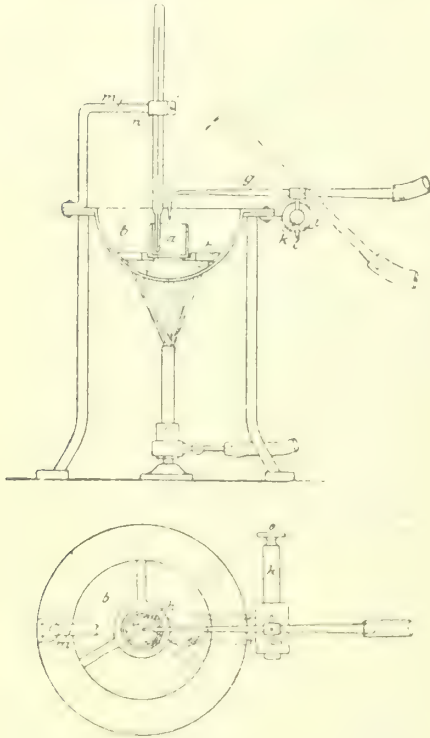


Abb. 289. Apparat zur Bestimmung des Flammpunktes von Eisenbahnwagenölen.

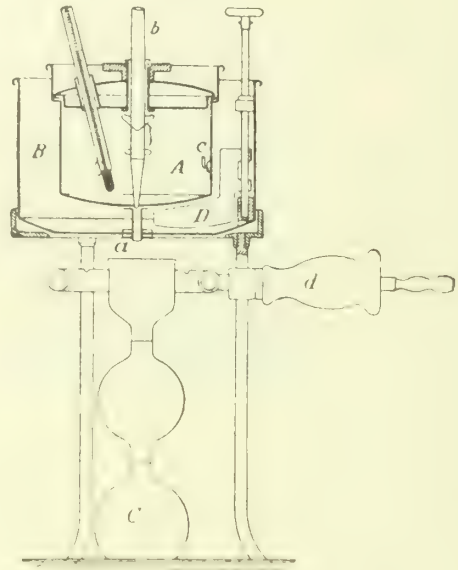


Abb. 290. ENGLER-Apparat zur Bestimmung der Zähigkeit.

abgebogen, so daß die Zündrohrmündung nur 2 mm vom Tiegelrand entfernt sein darf. Um die strahlende Hitze des Brenners abzuhalten und die Erhitzung wirksamer regeln zu können, empfiehlt es sich, den Rand der Schale *b* mit Asbestpappe zu umgeben. Die Wärmezufuhr soll von ca. 100° an langsamer erfolgen; von ca. 120° an soll die Temperatur minutlich nur um 3–5° steigen. Bis zur Erhitzung auf 145° soll man von 5 zu 5°, von da ab bei der Temperaturzunahme um je 1° prüfen, indem man den Bolzen *k* mittels des Griffes *o* so dreht, daß das Zündrohr, dessen Flamme auf genau 10 mm eingestellt ist, in die horizontale Lage kommt. Man bewegt es dann langsam und gleichmäßig einmal hin und her, dergestalt, daß die Zündflamme sich jedesmal 4 Sekunden über dem Tiegelrand befindet. Die mechanische Führung der Zündvorrichtung ist von J. MARCUSSON angegeben (*Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1907, 9). Die Prüfung soll so lange fortgesetzt werden, bis bei Annäherung des Flammchens ein vorübergehendes Aufblähen über der Oberfläche oder eine schwache Verpuffung wahrnehmbar wird. An diese Bestimmung des Flammpunktes schließt sich dann unmittelbar die des Brennpunktes, die darin besteht, daß man das Öl so lange weiter erhitzt, bis es nach Entfernung der Zündflamme von selbst weiter brennt; indessen ist die Bestimmung des Brennpunktes unexakt.

Eine ältere, ursprünglich von BRENNEN angegebene Methode unterscheidet sich nur in unwesentlichen Punkten von der im vorstehenden geschilderten. Bei der von R. KISSLING in Vorschlag gebrachten Methode ist die ganze Apparatur von einem Glasmantel umgeben, wodurch die auf einen störenden Einfluß von Lichtströmungen zurückzuführende Fehlerquelle ausgeschaltet wird. Diese Methode, die hier nicht näher geschildert werden kann, hat sich in der Praxis sehr bewährt (vgl. KISSLING, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie, 1908, 19). Auch die in Nordamerika und manchen

anderen Ländern noch viel gebrauchten Apparate von TAGLIABUE, SAYBOLT und DOXRUD können hier nur genannt werden.

7. Die Bestimmung der Zähigkeit (Viscosität) und der Konsistenz. a) Die Bestimmung der Zähigkeit. Von den im Laufe der Jahre konstruierten zahlreichen Zähigkeitsmessern oder Viscosimetern, unter denen zuerst das ENGLERSche, dann das vorzugsweise in Rußland benutzte LAMANSKY-NOBELSche, das für England als Normalapparat geltende REDWOODSche, das in Nordamerika in Gebrauch stehende SAYBOLTSche genannt seien, soll hier nur das erstgenannte kurz beschrieben werden, da es die größte Aussicht hat, als internationaler Einheitsapparat eingeführt zu werden.

Den ENGLERSchen Apparat veranschaulicht Abb. 290. Das innen stark vergoldete Ausflußgefäß *A* wird bis zu 4 Markenspitzen mit dem zu prüfenden Öl gefüllt. Das aus Platin bestehende Ausflußröhrchen *a* wird vor der Füllung mit dem hölzernen, durch den Gefäßdeckel geführten Stift *b* verschlossen. *B* ist ein nach Bedarf mit Wasser oder hochsiedendem Mineralöl zu füllendes Erwärmungsbad, das zur Regulierung der Temperatur des zu prüfenden Oles dient. An einem der Füße des Dreifußes *D* ist der zur Erwärmung dienende Kranzbrenner *d* verschiebbar angebracht. Der Meßkolben *C*, der eine 200 und eine 240 ccm-Marke aufweist – man benutzt auch Meßkolben mit 100 und 50 ccm-Marken – dient zum Auffangen des ausfließenden Oles. Als Zähigkeitsgrad (Viscosität) β wird der Quotient aus Ausflußzeit *O* von 200 ccm Öl bei der Versuchstemperatur *t*

und der Ausflußzeit *w* von 200 ccm Wasser bei 20° bezeichnet: $\beta = \frac{O}{w}$. Die für die amtliche Eichung des Apparats vorgeschriebenen Abmessungen und Fehlergrenzen sind folgende:

Weite des Ausflußröhrchens oben 2,90, unten 2,80 mm, Fehlergrenze $\pm 0,02$ mm;

Länge des Ausflußröhrchens 20 mm, Fehlergrenze $\pm 0,01$ mm;

Höhe der Markenspitzen über der oberen Ausflußöffnung 32 mm, Fehlergrenze $\pm 0,3$ mm;

Weite des Gefäßes 106 mm, Fehlergrenze ± 1 mm;

Höhe des zylindrischen Teiles des Gefäßes unterhalb der Markenspitzen 25 mm, Fehlergrenze ± 1 mm;

Inhalt bis zu den Markenspitzen 240 ccm, Fehlergrenze 4 ccm;

Höhe des unten aus dem äußeren Gefäß hervorragenden Teiles des Ausflußröhrchens 3 mm, Fehlergrenze $\pm 0,3$ mm;

Breite des unten aus dem äußeren Gefäß hervorragenden Teiles des Ausflußröhrchens 4,5 mm, Fehlergrenze $\pm 0,5$ mm.

Zur Kontrolle der Höhe der Markenspitzen über der oberen Ausflußöffnung mißt man die Differenz zwischen dem Volumen des Wassers bei Einfüllung bis zu den Markenspitzen *c* und demjenigen, das bei Einfüllung bis zur 52 mm über dem unteren Röhrchenende befindliche Spitze des metallenen Normalstiftes *a* (Abb. 291) ermittelt wird. Bei vorschriftsmäßig gebauten Apparaten beträgt die Ausflußzeit für 200 ccm Wasser von 20° 50–52 Sekunden. Bezüglich der Eichung und Behandlung der Apparatur sind Bestimmungen vereinbart worden (vgl. *Ch. Ztg.* 1907, 447; *Z. angew. Ch.* 1907, 832; *Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1907, 118). Für die Bestimmung der Ausflußzeit der Öle gelten folgende Vorschriften: Bei höheren Warmegraden (50, 100, 150°) ist in Rücksicht auf die Ausdehnung des Oles die genaue Niveaueinstellung erst vorzunehmen, wenn das Öl annähernd die Versuchstemperatur erreicht hat. Die zu prüfenden Öle müssen zuvor durch ein Sieb von 0,3 mm Maschenweite filtriert werden. Um die Wärmeregulierung zu erreichen, hat L. UBBELOHDE die nicht beheizte Wandung des äußeren Behälters durch Bekleidung mit einer Wärmeschutzmasse geschützt und eine Rührvorrichtung angebracht (vgl. *Ch. Ztg.* 1907, 38). Die Innehaltung der für zahlreiche dicke Ölsorten gebräuchlichen Versuchstemperatur von 100° läßt sich am bequemsten erzielen, wenn man auf das Wasserbad ein mit capillarer Mündung versehenes Steigrohr aufsetzt. Müssen oberhalb 100° liegende Temperaturen gewählt werden, so arbeitet man mit einem hartgelöteten Apparat und wählt als Badflüssigkeit ein hochsiedendes Mineralöl oder Anilin (*Kp* 180°), Nitrobenzol (*Kp* 200°), Naphthalin (*Kp* 218°). Als noch zulässige ständige Differenz zwischen Badtemperatur und Öltemperatur gilt nach HOLDE bei 20° = 0,15°, bei 30° = 0,20°, bei 40° = 0,40°, bei 50° = 0,60°, bei 100–200° = 2–5°. Größere Differenzen darf man nur dann unberücksichtigt lassen, wenn sie schnell beseitigt werden. Bei höheren Versuchstemperaturen ist die durch Abkühlung des abgelaufenen Oles verursachte Verminderung des Volumens zu berücksichtigen; die Ausdehnung von 240 ccm Öl beträgt für je 10° Erwärmung 1,7 ccm. Man bringt alsdann eine Korrektur an, die auf je 5 Minuten Ausflußzeit für 1 ccm Auffüllungsfehler ± 1 Sekunde beträgt. Wenn, was mit vorschriftsmäßigen Apparaten bei einiger Übung zu erreichen ist, der durch völliges Auslaufenlassen des Oles und schätzungsweise Berücksichtigung der im Apparat haften gebliebenen Ölmenge festzustellende Einfüllungsfehler nicht mehr als ± 2 ccm beträgt, kann die Zeitkorrektur fortfallen. Bei den unterhalb 50° ausgeführten Versuchen soll die Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittel höchstens $\pm 0,5\%$, bei 50–100° für dünnflüssigere Öle höchstens $\pm 1\%$, für dickflüssigere $\pm 2\%$, für Zylinderöle höchstens $\pm 4\%$ betragen. Stehen nur kleine Ölmenge zur Verfügung, so füllt man nur 50 ccm Öl ein und läßt 25 oder 40 ccm ablaufen unter Benutzung von Umrechnungskoeffizienten zur Ermittlung der den Normalmengen (250 und 200 ccm) entsprechenden Werte.

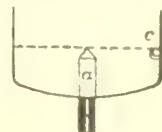


Abb. 291.

Für die Berechnung der spezifischen Zähigkeit aus der ENGLER-Zahl hat L. UBBELOHDE (*Ch. Ztg.* 1907, 38) eine Überformel angegeben: $\beta_0 = s \left(4,072 E - \frac{3,513}{E} \right)$, in der bedeutet β_0 = spezifische Zähigkeit, bezogen auf Wasser von 0° = 1, *s* = spez. Gew. des Oles bei der Versuchswärme, *E* = ENGLER-Zahl, d. h. relative Auslaufszeit aus dem ENGLER-Viscosimeter, bezogen auf die Auslaufszeit des Wassers von 20° = 1. Der Ausdruck $\left(4,072 E - \frac{3,513}{E} \right)$ wird als Zähigkeitsfaktor (Z_0)

bezeichnet, $\beta_0 = Z_0$, wenn $s = 1$. Mit Hilfe der UBELLOHDESchen Tabellen zum ENGLERSchen Viscosimeter läßt sich die spezifische Zähigkeit für jeden Einzelfall leicht berechnen.

b) Die Bestimmung der Konsistenz. Für die Prüfung der Starrschmiermittel hat R. KISSLING folgenden Apparat konstruiert: In das Gefäß C (Abb. 292) wird das zu prüfende Schmiermittel (Mineralmaschinenfett und ähnliche Präparate) behutsam eingefüllt. Die Füllhöhe soll 125 mm, die Temperatur 20° betragen. Man läßt nun einen zugespitzten Aluminiumstab A, der oben mit einer kreisförmigen, unterwärts den kleinen Aufschlagstift s tragenden Messingplatte ab versehen ist, in das Schmierfett einsinken. Für lotrechte Führung des Stabes sorgt der am Stativ B befestigte Hornring r. Auf der Messingplatte befindet sich der Stift t zum Halten der 4 mit zentraler Bohrung versehenen Beschwerungsgewichte von 25, 50, 100 und 200 g. Der Aluminiumstab ist 300 mm lang, 9 mm dick und genau 50 g schwer; der sich bis zur Spitze verjüngende Teil hat eine Länge von 55 mm. Der Aufschlagstift ist 10 mm, der Haltstift für die Gewichte 40 mm lang. Die Fallhöhe des Stabes, d. h. also die Höhe des unteren Endes des Aufschlagstiftes s über der oberen Fläche der metallenen Fassung des Hornringes, soll beim Aufsetzen der Spitze des Aluminiumstabes auf die Oberfläche des Schmierfettes genau 100 mm betragen. Man verfährt bei der Anstellung des Versuches in der Weise, daß man die Messingplatte ab mit Daumen und Zeigefinger der einen Hand umspannt und die Spitze des hochgezogenen Aluminiumstabes auf die Oberfläche des Schmierfettes in lotrechter Stellung aufsetzt, während die andere Hand den Druckknopf des Chronographen berührt. Hierauf läßt man den je nach der Konsistenz des Schmierfettes mehr oder minder beschwerten Stab fallen und setzt gleichzeitig den Chronographen in Gang. Die Einsinkungszeit soll nicht unter 20 und nicht über 100 Sekunden betragen. Bei der Einfüllung des Schmierfettes in das Prüfungsgefäß ist zu beachten, daß die Bildung von Hohlräumen durch allmähliches Einfüllen und andauerndes sanftes Aufklopfen verhütet werden muß.

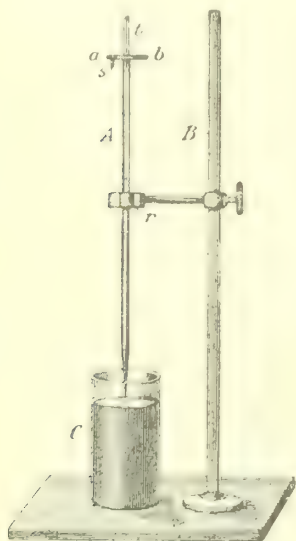


Abb. 292. KISSLING'S Konsistenzmesser.

8. Die Ermittlung der Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation. Von den zahlreichen für diesen Zweck konstruierten Fraktionierungsapparaten, unter denen hier wenigstens der amtliche Apparat für zolltechnische Prüfung (KISSLING, Laboratoriumsbuch der Erdölindustrie 1908, 28) und der von R. KISSLING konstruierte Apparat zur Fraktionierung von Erd- und Leuchtölen kurz erwähnt seien, hat der von ENGLER in Vorschlag gebrachte gläserne Fraktionierungskolben, dessen genau festgelegte Größenverhältnisse aus Abb. 27 und 28 (Bd. III, 70) ersichtlich sind, die größte Verbreitung gefunden. Die Fraktionierung der Benzine wird vorwiegend nach der von R. KISSLING in Vorschlag gebrachten Methode vorgenommen.

Der mit 100 ccm Benzin beschickte, auf einem dicken Drahtnetz ruhende Kolben A wird zunächst mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners erhitzt, bis die Flüssigkeit dem Sieden nahe ist. Dann regelt man die Wärmezufuhr derart, daß zunächst noch etwa 2 Minuten verstreichen, bis die Dämpfe das Thermometer erreichen, und daß im weiteren Verlauf während der ersten 10 Minuten 2 ccm, während der folgenden 20 Minuten 3 ccm und während der letzten 8 Minuten wieder 2 ccm minutlich überdestillieren, die Destillation also 38 Minuten in Anspruch nimmt und die Destillatmenge 96 ccm beträgt. Im Beginn der Destillation steigt das Quecksilber zuerst sehr rasch, dann langsamer, und es tritt eine mit genügender Schärfe wahrnehmbare, als „untere Siedegrenze“ zu bezeichnende scheinbare Konstanz des Quecksilberstandes ein. Man liest dann im Fortgang der Destillation, mit dem niedrigsten vollen Zehner beginnend, von 10 zu 10° das Volumen des Destillats ab. Sobald 96 ccm überdestilliert sind, unterbricht man die Wärmezufuhr und gießt den Rückstand im Kölbchen nach dem Erkalten auf ein 10 cm im Durchmesser haltendes Uhrglas, bringt dieses an einen vor Staub und Zug geschützten Ort und beobachtet in bestimmten Zeitabständen (2, 4 und 6 Stunden), ob das Benzin bei Zimmertemperatur völlig verdunstet ist. Ein Benzin, dessen Zusammensetzung z. B. durch folgende Daten charakterisiert wird (untere Siedegrenze 83°):

Es destillieren bis	90°	100°	110°	120°	127°
	34	78	92	95	96 Vol. %

während der Rückstand bei Zimmertemperatur in 6 Stunden völlig verdunstet, genügt den an ein Extraktionsbenzin zu stellenden Anforderungen.

9. Die Bestimmung der Leuchtkraft. Hierüber ist in dem die Beleuchtung und Lichtmessung behandelnden Abschnitt (Bd. II, 259) das Wesentliche mitgeteilt. Im besonderen mag darauf hingewiesen werden, daß man bei der Bestimmung der Leuchtkraft von Petroleumlampen der gebräuchlichen Konstruktionen an die Genauigkeit keine großen Ansprüche stellen darf, da die Petroleumlampe selbst ein recht unzuverlässiger Apparat ist. Geringe Verschiedenheiten in der Beschaffenheit des Doctes, der Weite der Dochtöhle, der Stärke und Verteilung des angesogenen Luftstroms können die Leuchtkraft derart beeinflussen, daß die bei Prüfung der nämlichen Leuchtölsorte auf verschiedenen Lampen gleicher Konstruktion erhaltenen photometrischen Daten um mehrere Einheiten der Lichtstärke schwanken. Die bei vergleichenden Versuchen erhaltenen photometrischen Zahlenwerte weichen häufig mehr voneinander ab, wenn man das nämliche Leuchtöl auf mehreren Lampen gleicher Konstruktion prüft, als wenn man verschiedene Leuchtölproben gleicher Herkunft unter Benutzung der nämlichen Lampe untersucht. Man muß also bei vergleichenden photometrischen Versuchen stets die nämliche Lampe benutzen und den Docht mit Hilfe einer für diesen Zweck zurückgestellten Leuchtölsorte gleichsam eichen, d. h. bezüglich seiner Gleichmäßigkeit prüfen.

10. Die Ermittlung des Gehalts an Zusatz- und Fremdstoffen. *a)* Die Zusatzstoffe. *a)* Die zur Erhöhung des Gebrauchswertes zugesetzten Stoffe. Hierher gehören zunächst die verseifbaren Fettstoffe, die qualitativ durch Erhitzen der Ölprobe mit etwas Natriumhydroxyd nachgewiesen werden; je nach dem Gehalt an Fettstoffen zeigt sich entweder Seifenschaum, oder es findet Gelatinierung statt. Ein Gehalt an Harzstoffen oder Naphthensäuren kann übrigens einen solchen an Fettstoffen vortäuschen. Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Fettstoffen dient die Ermittlung der Verseifungszahl oder (indirekt) des Unverseifbaren nach SPITZ und HÖNIG; natürlich ist auch hier auf einen etwaigen Gehalt an Harzstoffen zu prüfen. Zur Bestimmung der freien Säuren schüttelt man ein Gemisch von 80 ccm neutralisierten 99%igen Alkohols mit 20% des Oles 5 Minuten lang in einem Scheidetrichter, filtriert nach erfolgter Trennung einen möglichst großen Anteil des Alkohols ab und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein oder bei dunkler Lösung von Alkaliblauf 6 B (M. L. B.) mit alkoholischer Kalilösung unter Fernhaltung der Kohlensäure der Luft. Der Gehalt an verseiften Fettstoffen (Seifen) läßt sich nach Zersetzung der Seife durch Salzsäure nach SPITZ und HÖNIGS Verfahren ermitteln. Von anderen Zusatzstoffen seien erwähnt Graphit, Kautschuk, Entschneidungsmittel, Farben, Parfümierungsstoffe (vgl. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe, 4. Aufl., 219).

β) Die als Verfälschungsmittel zu betrachtenden Zusatzstoffe. Als solche kommen in erster Linie Harzöle und die Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen- und Buchenholzteer in Frage (vgl. a. a. O. S. 214).

b) Verunreinigende Stoffe. *a)* Die zum Erdöl selbst oder zu seiner Behandlung in genetischer Beziehung stehenden Stoffe. Hier sind in erster Linie diejenigen zu nennen, deren Beseitigung der Zweck der Raffination ist, oder die infolge der Raffination in das Raffinat gelangen, also — abgesehen vom Wasser — gelöste Erdölseifen (Naphthenate u. s. w.), Natriumsulfat, organische Schwefelverbindungen, verharztes Öl u. s. w. Zur Bestimmung des Raffinationsgrades ist eine ganze Reihe von Verfahren in Vorschlag gebracht worden (vgl. KISSLING, Laboratoriumsbuch der Erdölindustrie, S. 40). Sie bezwecken den Nachweis von Naphthensäuren, der Raffinationsreagenzien und ungesättigten Verbindungen (Bräunung beim Schütteln mit Schwefelsäure). Die Bestimmung des Schwefelgehalts erfolgt meistens nach der von ENGLER bzw. von KISSLING ausgearbeiteten Verbrennungsmethode (a. a. O. S. 41 bzw. Ch. Ztg. 1896, 197). Am Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an verharztem (oxydiertem und polymerisiertem) Öl (Asphalt) ist ebenfalls kein Mangel (vgl. HOLDE, S. 42). Endlich sind noch die von KISSLING geschaffenen Methoden zur Bestimmung des Gehalts an teerartigen und asphaltbildenden Anteilen zu erwähnen (vgl. KISSLING, a. a. O. S. 43 und Ch. Ztg. 1908, 938; 1909, 1203).

β) Fremdstoffe. Abgesehen von Wasser, Bohrschlamm und Sand sind hier die sehr häufig zu unliebsamen Weiterungen Veranlassung gebenden Textilfasern (Putzwoile u. dgl.), sowie der Barrelschmutz (Holzteichen, Farbstoffbrocken), zu deren Abscheidung Filtration durch ein dichtes ($\frac{1}{3}$ mm) Drahtnetzmaschensieb dient, in Betracht zu ziehen. Ein Gehalt an Sand ist in der Schmierungspraxis natürlich auch sehr gefürchtet. Zu den häufiger vorkommenden Fremdstoffen gehört auch der aus verleimten Fässern stammende Leim, den man durch Ausschütteln der Ölprobe mit heißem Wasser, Verdampfen der wässrigen Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf einem Platinblech (Geruchprobe) oder durch Mischen der Lösung mit konz. Gerbsäurelösung (weißlicher Niederschlag) nachweist.

B. Der zur Wertbestimmung des Erdöls und der Erdölprodukte innewahrende Untersuchungsgang.

1. Untersuchung der Erdöls. Man bestimmt den Gehalt an Fremdstoffen (Wasser, Bohrschlamm u. s. w.), wobei es von wesentlicher Bedeutung und sehr schwierig ist, eine Durchschnittsprobe zu erhalten, an Asphalt und Paraffin. Ferner ermittelt man die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, das *spez. Gew.*, die Erwärmungszahl, die einen Schluß auf den Gehalt des Erdöls an mit Schwefelsäure energisch reagierenden Kohlenwasserstoffen zu ziehen ermöglicht (vgl. KISSLING, Laboratoriumsbuch 1908, 49), ev. auch die Verdampfungswärme nach SYNIEWSKY (HOLDE, Untersuchung 1913, 17). Was die eigentliche Wertbestimmung des Erdöls betrifft, so läßt sich die Frage, in welcher Weise sich eine Erdölart am vorteilhaftesten verarbeiten läßt, auf Grund der im Laboratorium erhaltbaren analytischen Ergebnisse in den meisten Fällen nicht beantworten; man bedarf dazu einer kleinen Versuchsfabrik, in der man das Erdöl unter Anwendung der im Großbetrieb zur Verfügung stehenden Hilfsmittel und Verfahren destillieren, raffinieren und entparaffinieren kann.

2. Untersuchung des Rohbenzins. Man ermittelt die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, das *spez. Gew.* und die Erwärmungszahl; es finden sich nämlich Rohbenzinsorten im Handel, die „Zersetzungsbenzin“ enthalten. Während bei den von KISSLING nach seiner Methode untersuchten unverunreinigten Rohbenzinen verschiedener Herkunft die Erwärmungszahl innerhalb der Grenzen 11,2 und 11,4 schwankte, zeigte ein Zersetzungsbenzin (Crackingnaphtha) eine solche von über 50. Die Prüfung auf Verfälschungsmittel, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpentinen- und Kienöl (durch die Brom- und Jodzähl nachzuweisen), Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein.

3. Untersuchung der Benzinfabrikate. Man bestimmt das *spez. Gew.*, den Geruch (durch Vergleichsprüfung), ev. auch die Farbe (diese Fabrikate sollen farblos sein), ermittelt ferner die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, die übrigens nur bei bestimmten Benzinfabrikaten (Extraktions- und Grubenlampenbenzin) in Frage kommt, und den Gehalt an „Fettstoffen“. Der Flammpunkt der „Testbenzine“ wird gemäß den für Leuchtöle gegebenen amtlichen Vorschriften bestimmt. Die niedriger siedenden Benzinsorten, deren Flammpunkt erheblich unter 0° liegt, prüft man auf Entflammbarkeit und Explosivität nach den von HOLDE bekanntgegebenen Vorschriften. Da sich die aus Rohbenzinsorten verschiedener Herkunft hergestellten Benzinfabrikate hinsichtlich ihres Lösungsvermögens und ihres Luftbedarfs beim Verbrennen sehr verschieden verhalten können, so sind ev. auch diese Eigenschaften in den Bereich der Prüfung zu ziehen. Die Bestimmung der Verbrennungs-

warme und often veraltete Öle als „Terpentin-surrogate“ bezeichnete Benzinfabrikate enthalten häufig Terpentin- oder Kienöl. Die fraktionierte Destillation in Verbindung mit der Bestimmung des *spez. Gew.*, der Brom- oder Jodzahl und des Drehungsvermögens geben die zur Ermittlung eines solchen Zusatzes dienenden Anhaltspunkte. Zum Nachweis von Benzol in Benzinfabrikaten dient die DIETERICHsche Dracorubinprobe (Prüfung mittels Dracorubinpapier). Das Reinharz (Dracorubin) des Drachenblutes ist in Benzin völlig unlöslich, in Benzol dagegen mit roter Farbe leicht löslich.

4. Untersuchung der Leuchtöle. Man bestimmt das *spez. Gew.*, den Flammpunkt, die Temperatur, bei der sich Paraffin auszuscheiden beginnt, die Farbe mittels des STAMMER-SCHMIDT und HÄNSCHSchen oder des WILSON-LUDOLPHSchen Colorimeters (vgl. HOLDE, 1913, 65), die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, deren Ergebnisse aber zu Vergleichen nur für die nämliche Leuchtölsorte verwertet werden können; gewöhnliches pennsylvanisches Leuchtöl, Salonöl, Kaiseröl, russisches, galizisches, rumänisches Leuchtöl, jede dieser Sorten kann hinsichtlich der in den Siedegrenzen und Siedekurven zum Ausdruck kommenden Zusammensetzung nicht ohne Einschränkung mit einer der anderen in Vergleich gestellt werden. Man bestimmt ferner den Raffinationsgrad, den Gesamtgehalt an Schwefel, den Gehalt an Ätherschwefelsäuren durch Erhitzen mit Anilin, den Gehalt an Carbiuren durch 1 stündiges Schütteln mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure von 100% Monohydrat in einem mit angeschmolzener Bürette versehenen Rundkölbehen; nach 30 Minuten wird mit Schwefelsäure aufgefüllt und das Volumen der in die Bürette gedrängten, gesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkane und Naphthene etc.) abgelesen. Die Viscosität bestimmt man mittels eines von UBBELOHDE konstruierten Petroleumviscosimeters. Die Capillarität, das Verhalten in Capillarrohren, läßt sich mittels Fließpapiers bestimmen. Für die photometrische Untersuchung der Leuchtöle (Bestimmung der Leuchtkraft) hat der Ausschuß IX des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik eine Reihe von Grundsätzen aufgestellt (vgl. HOLDE, 1913, 84; KISSLING, 1908, 58).

5. Untersuchung der Mittelöle. Bestimmt wird das *spez. Gew.*, ev. die Viscosität, der Flammpunkt, die Zusammensetzung durch Fraktionierung, der Erstarrungspunkt, der Gehalt an phenolartigen Stoffen durch Schütteln mit gleichen Raumteilen Alkalilauge von 6° Bé, der Schwefelgehalt. Vor allem ist aber die Ermittlung des Vergasungswertes von Wichtigkeit; auch hierüber hat der genannte Ausschuß Grundsätze aufgestellt (vgl. HOLDE, Untersuchung etc., 4. Aufl., 1913, 94). Mittelöle, die zu Heiz- und Treibzwecken dienen sollen, sind mittels der Calorimeterbombe von BERTHELOT-MAHLER-KROECKER auf ihren calorimetrischen Wert zu prüfen. Für die zur Carburierung von Wassergas dienenden Mittelöle sind einstweilen Wertbestimmungsmethoden nicht ausgearbeitet; es ist das auch wohl kaum erforderlich. An Gasöl stellt die preußische Staatsbahnbehörde folgende Anforderungen: *Spez. Gew.* (20°) bis 0,882, klar, saftfrei; 100 kg sollen bei 10 cbm stündlicher Gaserzeugung mindestens 54 cbm Gas geben, das bei 35 l stündlichem Verbrauch eine Lichtstärke von 11 Vereinsnormkerzen hat; es sollen nur geringe Rückstände beim Vergasen bleiben; der Kreosotgehalt soll nicht mehr als 2% betragen. Putzöl zum Reinigen lackierter und blanker Maschinenteile soll ein *spez. Gew.* von 0,800–0,850 (20°) besitzen, klar, hell, schwach riechend, säure-, harz-, fett- und wasserfrei sein; es darf die Lackierung nicht angreifen.

6. Untersuchung der Schmieröle.

a) Die flüssigen Maschinenöle und die Zylinderöle.

a) Physikalische Prüfungen. Man bestimmt die äußere Beschaffenheit, u. zw. die Farbe mittels des LUDOLPHSchen Colorimeters in Röhren von 400 oder von 100 mm Länge, oder mit Hilfe einer passend zusammengestellten Farbenskala, wenn die Öle in einer Schicht von 100 mm völlig undurchsichtig sind. Die hellen Öle untersucht man fast nur im durchfallenden Licht, die hellen Zylinderöle und die ihnen ähnlich gefärbten Lagerschmieröle im durchfallenden und auffallenden Licht, die dunklen Öle nur im auffallenden Licht. Ferner prüft man die Fluorescenz; pennsylvanische Öle zeigen grünen, russische bläulichen Schimmer; bringt man einen Tropfen Öl auf schwarzes Glanzpapier, so erscheint es grün oder blau, wenn es fluoresciert, fast schwarz, wenn es „entscheint“ ist. Man prüft nach, ob sie, in dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet, durchsichtig sind, oder leicht schmelzbare Anteile (Protoparaffin, Asphaltpech) enthalten, ferner, ob sie bei 15° salbenartig oder flüssig sind. Bezüglich der Geruchsprüfung ist zu bemerken, daß sich dabei Zusatzstoffe, wie fette Öle, Harz- und Steinkohlenteeröle, Parfümstoffe sowie verunreinigende Stoffe, z. B. Leim, zu erkennen geben. Ferner bestimmt man das *spez. Gew.*, die Viscosität, das Verhalten bei Temperaturveränderungen (Erstarrungspunkt, Kältepunkt, Schmelzpunkt), den Flammpunkt, die Verdampfbarkeit nach HOLDE (vgl. HOLDE, Untersuchung, 4. Aufl., 1913, 170), ev., besonders für zolltechnische Zwecke, die Zusammensetzung durch Fraktionierung mittels des amtlichen Apparats (a. a. O. S. 32 und 34), endlich die Drehung der Polarisationssebene und den Brechungskoeffizienten. Die Ermittlung der Schmierfähigkeit mit Hilfe einer der zahlreichen „Ölprobiermaschinen“ hat bei den Praktikern bis jetzt noch wenig Anklang gefunden, da die bei dieser Prüfung gewonnenen Anhaltspunkte sich nur die Beurteilung der Verwendungsfähigkeit der Schmieröle im Betriebe nach den bisherigen Erfahrungen nicht verwerten lassen. Am besten scheint sich noch immer die „MARTENS-Maschine“ bewährt zu haben (vgl. a. a. O. S. 157).

β) Chemische Prüfungen. Man bestimmt den Gehalt an Wasser, an Säuren, Alkalien und Salzen, an Asphalt und Kok, sowie an Asphalt und Kok bildenden Anteilen (Verharzungs- und Verkokungsvermögen), an werterhöhenden und wertvermindernden Zusatzstoffen und Fremdstoffen, endlich das Verhalten in Berührung mit Metallen (vgl. a. a. O. S. 202). Auch die Veränderungen, die die Schmieröle im Betriebe erfahren, die Beschaffenheit wiedergewonnener Schmieröle, die in den Schieberkasten und Zylindern der Dampfmaschinen, in Kompressionszylindern, in Dampfmaschinen-Schmierkasten u. s. w. sich bildenden asphalt- und kokartigen Absatzstoffe (Rückstände) sind häufig Gegenstand der Untersuchung (vgl. a. a. O. S. 231).

b) Die Starrschmiermittel (Mineralmaschinenfette, konsistente Maschinenöle). Die Untersuchung und Prüfung der Starrschmiermittel und der sog. Compoundfette, als da sind Tovarofett,

Stauferfett, Seilschmiere, Kettenschmiere, Walzenfette, Kammradschmiere, Riemenfett, Adhäsionsfett, Stopfbuchsenpackungsfett, Vaselinebrikett u. s. w., die sich aus Rubölkalkseife, Rüblatronseife, Talg, Wachs, Wollfett, Stearinpech, Erdölpech, Harz, Teer, Paraffin, Tran, Graphit, Talk u. s. w. und Mineralöl zusammensetzen, bietet häufig große Schwierigkeit (vgl. a. a. O. S. 244). Man pflegt zu bestimmen die Konsistenz nach KISSLING, den Tropfpunkt nach UBBOLOHDE, die Zusammensetzung, den Gehalt an anorganischen Bestandteilen durch Veraschung, den Gehalt an Wasser sowie an unverseiften und an unverseifbaren Bestandteilen. In billigeren Starrschmierfetten sind nicht selten als Beschwerungsmittel („Füllstoffe“) Gips, Schwespat, Stärkemehl, Ruß u. a. m. enthalten.

c) Andere, den Schmierölen nahestehende Mineralöle und mineralöhlhaltige Mischungen. α) Transformatorenöle. Das als Isolierungsmittel für Transformatoren des elektrischen Hochspannungsstroms benutzte Mineralöl muß völlig neutral sein und darf Wasser sowie Mineralsalze nicht einmal in Spuren enthalten. Auch sollen keine niedrig siedenden Anteile vorhanden sein, der Flammpunkt (Bestimmung im offenen Tiegel) soll über 160°, der Erstarrungspunkt unter -10° liegen. Die Bestimmung der Verharzungszahl nach KISSLING (vgl. oben) liefert ein Urteil über die Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende und polymerisierende Einflüsse. Das Isolationsvermögen bestimmt man durch Messung der zum Durchschlagen einer Ölschicht von bestimmter Dicke erforderlichen Spannung (vgl. a. a. O. S. 103).

β) „Wasserlösliche“ und emulgierbare Öle. Man stellt diese Öle durch Auflösen von Ammonium-, Kali- oder Natronseifen der Ölsäuren, Fettschwefelsäuren, Harzsäuren, Naphthensäuren in Mineralöl, häufig unter Zusatz von Alkohol her. Man bestimmt die Haltbarkeit der aus ihnen durch Wasserzusatz hergestellten Emulsion – wirklich wasserlöslich sind diese Öle nicht –, ferner die Farbe, ev. auch den Flammpunkt und die Zusammensetzung (vgl. a. a. O. S. 257).

γ) Vaseline. Man unterscheidet einerseits natürliches und künstliches Vaseline – vielfach sagt man auch „die Vaseline“ –, andererseits pharmazeutisches und technisches Vaseline. Das pharmazeutische Vaseline darf natürliches oder künstliches sein, das technische ist stets künstliches, also eine Mischung von hellem Mineralöl mit Ceresin. Man bestimmt in erster Linie die Farbe, den Schmelzpunkt (Fließpunkt), und prüft auf Anwesenheit von Säure und wertvermindernden Zusätzen (Fremdstoffen).

7. Untersuchung des Paraffins. Man bestimmt den Erstarrungspunkt, die Farbe des geschmolzenen Paraffins in (400 mm) dicker Schicht, also z. B. im langen Rohr des WILSON-LUDOWICHS-Colorimeters oder in besonderen, mit einer zweckentsprechend hergestellten Farbenskala zu vergleichenden Schaulaschen von 400–500 mm Länge. Man sucht ferner ein Urteil über die Lichtbeständigkeit (die Vergilbungsfähigkeit) zu gewinnen, indem man – sei es mit Hilfe des Colorimeters, sei es in einfachster Weise durch Besichtigung der Paraffintafeln bei auffallendem Licht und Vergleichung mit den eine Skala bildenden Normaltafeln (Typen) – die Farbenveränderung bestimmt, welche die zu prüfende Paraffintafel unter dem Einfluß des zerstreuten Tageslichts erfahren hat. Ferner prüft man das äußere Ansehen; milchiges, opakes, blasiges grobkristallinisches Paraffin ist unbeliebt. Als wichtiges Kriterium gilt auch der Geruch der frischen Bruchfläche. Zur zolltechnischen Unterscheidung von Paraffin und Ceresin wird der Tropfpunkt bestimmt; für die Kerzenindustrie ist die Biegeprobe (die Bestimmung der Erweichungsfähigkeit bei längerer Einwirkung mäßig erhöhter Temperatur) von großer Bedeutung. Bei Untersuchung von Rohparaffin, Paraffinschuppen, Paraffinmassen muß der Gehalt an Reinparaffin bestimmt und auf Anwesenheit von Wasser, Harz und anderen Zusatz- und Fremdstoffen geprüft werden.

8. Andere Erdölprodukte. a) Teer- und pechartige Produkte (Petroleumteer, -pech, -asphalt). Hier kommen spez. Gew., Zähigkeit, Schmelzpunkt (nach KRAEMERS und SARNOWS Methode), Duktilität (Streckbarkeit), Härte und Paraffingehalt in Frage. Der Nachweis artfremder Teere, Pech- und Asphalte im Erdölpech ist sehr schwierig (vgl. a. a. O. S. 274).

b) Abfälle der Erdölverarbeitung. Man unterscheidet die Destillations- und die Raffinationsabfälle. Als Destillationsabfälle sind zu nennen außer den Gasen die sog. Picenfraktion (Brandharz) und Kok, der auf Aschegehalt und Leitfähigkeit geprüft wird. Innerhalb der Gruppe der Raffinationsabfälle sind getrennt zu behandeln die Abfallsäuren, die Säureharze und Säurekoks, neutrale pechartige Massen, Abfallaugen, Seifenöle u. s. w. Dieses unwegsame Gebiet ist noch wenig durchforscht (vgl. a. a. O. S. 297).

Statistik. Die riesenhafte Steigerung, welche die Erdölförderung seit ihrem Beginn zu Ende der Fünfzigerjahre des vorigen Jahrhunderts erfahren hat, wird durch folgende statistische Angaben veranschaulicht. Die Mengen sind in t (1000 kg) angegeben (Tabelle I).

Tabelle I.

Jahr	Deutsch- land	Japan	Britisch- Indien	Nieder- ländisch- Indien	Galizien	Rumänien	Rußland	Vereinigte Staaten von Amerika	Andere Länder	Summe
1857	—	—	—	—	—	275	—	—	—	275
1860	—	—	—	—	—	1188	—	65 500	5	66 693
1865	—	—	—	—	—	5426	—	327 198	315	332 939
1870	—	—	—	—	—	11 649	—	689 157	12	700 818
1875	—	—	—	—	22 140	15 100	—	1 593 289	113	1 630 642
1880	1 309	3 992	—	—	32 000	15 900	400 237	3 443 482	283	3 897 203
1885	5 815	4 577	—	—	65 000	26 900	1 857 558	2 863 500	270	4 823 620
1890	15 226	8 051	15 466	—	91 650	53 300	3 630 663	6 002 887	452	9 817 695
1895	17 051	22 125	48 671	133 440	214 800	80 000	6 509 713	6 928 888	3 609	13 958 297
1900	50 375	113 529	141 252	425 600	326 334	250 000	9 927 101	8 334 289	1 683	19 570 163
1905	78 869	175 745	541 909	1 200 000	801 796	614 870	7 335 381	17 648 003	90 000	28 480 424
1910	145 168	257 421	818 400	1 495 715	1 762 560	1 352 289	9 557 155	27 451 842	673 735	43 514 285
1911	142 844	221 187	897 284	1 670 668	1 455 060	1 544 847	9 151 829	28 878 870	2 133 437	46 095 926
1912	140 000	250 000	800 000	1 520 000	1 180 560	1 806 942	9 263 566	29 663 927	2 375 000	47 100 003
1913	130 000	250 000	1 000 000	1 534 223	1 087 286	1 085 286	9 246 942	32 315 110	3 350 000	50 798 275

Aus diesen Zahlen ist folgendes ersichtlich: Deutschland: Bis 1910 starke Steigerung, dann Rückgang. Japan: Bis 1910 Steigerung, dann Stagnierung. Britisch-Indien: Bis 1910 starke, dann geringe Steigerung. Niederländisch-Indien: Bis 1911 Steigerung, dann anscheinend Stagnierung. Galizien: Bis 1910 (eigentlich 1909) starke Steigerung, dann Rückgang. Rumänien: Bis 1912 starke Steigerung, dann Rückgang. Rußland: Bis 1900 (eigentlich 1901) starke Steigerung, dann Stagnierung. Vereinigte Staaten von Amerika: Andauernde Steigerung. Andere Länder: Andauernde Steigerung; die rapide Zunahme der Erdölförderung dieser Länder im Jahre 1911 ist allein dem Konto Mexikos gutzuschreiben, dessen Produktion in den Jahren 1911–1913 1873 500, 2 100 000 und 3 000 000 t betrug.

Welche Mengen an Fabrikaten aus dem auf der Erde geförderten Riesenquantum an Erdöl erzeugt werden, das läßt sich natürlich umso weniger mit einiger Verlässlichkeit angeben, als die Verarbeitungsweise außerordentlich verschieden und häufigem Wechsel unterworfen ist. Für die Vereinigten Staaten liegen folgende Daten aus dem Jahre 1909 vor (Tabelle II).

Tabelle II.

Name des Staates	Anzahl der Raffinerien	Verarbeitetes Erdöl (Fässer zu 150 l)	Erzeugung an Fabrikaten (Fässer zu 150 l)					
			Heizöl	Leuchtöl	Benzin	Schmieröl	Paraffin	Schmierfett
Pennsylvanien	41	21 893 871	2 712 073	13 632 184	3 147 723	3 124 921	326 809	—
Ohio	10	4 833 675	1 257 950	1 204 186	539 828	543 526	54 536	18 076
Kansas	18	4 063 270	2 071 210	704 845	387 874	82 596	3 131	1 948
Illinois	8	3 893 601	1 336 126	850 918	491 175	118 584	—	—
Oklahoma	9	1 078 286	409 284	245 109	125 179	—	—	—
Colorado	4	346 209	57 183	96 617	18 061	—	—	—
Californien	29	13 481 085	3 931 366	1 728 863	628 804	186 672	—	10 130
Andere Staaten	28	71 095 442	22 259 385	20 005 772	6 563 511	6 689 586	562 314	108 151
Summe...	147	120 685 439	34 034 577	38 468 494	11 903 155	10 745 885	946 790	138 305

Diese Zusammenstellung läßt die Überlegenheit der pennsylvanischen und verwandten Erdölsorten deutlich erkennen; während aus diesen etwa 60% Leuchtöl, 12% Benzin, ebensoviel Schmieröl, 1,5% Paraffin und nur 12% Heizöl gewonnen werden, lauten die entsprechenden Zahlen für das californische Erdöl: 13% Leuchtöl, 5% Benzin, 51,4% Schmieröl und 30% Heizöl, wozu bemerkt werden muß, daß einerseits die Verarbeitung des californischen Erdöls einen großen Fabrikationsverlust bedingt, und andererseits bedeutende Mengen Asphalt aus ihm erzeugt werden, die in der obigen Zusammenstellung keine Berücksichtigung gefunden haben. Hervorzuheben ist ferner, daß etwa 35% des in den Vereinigten Staaten fabrizierten Leuchtöls, 26,5% des Benzins, 29% des Schmieröls und mehr als $\frac{1}{3}$ des Paraffins dem pennsylvanischen Erdöl entstammen, trotzdem dessen Menge nur 18% des verarbeiteten Gesamtquantums an Erdöl beträgt. Da kann es denn nicht überraschen, daß der Wert des pennsylvanischen Erdöls fast 3mal so hoch ist wie der des californischen.

In mehrfacher Hinsicht interessant sind die Zahlen der Tabelle III, in der die Einfuhrziffern der verschiedenen Erdölprodukte aus den wichtigeren Produktionsgebieten nach Deutschland für die letzten Jahre zusammengestellt sind:

Tabelle III.

Name des Ausfuhrlandes	Jahr	Erdöl dz	Rohbenzin dz	Benzin dz	Leuchtöl dz	Schmieröl dz
Vereinigte Staaten von Amerika	1909	151 523	272 305	10 658	7 477 492	1 003 140
	1910	31 167	461 787	16 664	7 871 655	1 003 788
	1911	4 443	763 330	18 403	7 453 018	1 109 711
Rußland	1909	—	121 098	—	413 955	864 114
	1910	—	160 920	—	350 671	892 365
	1911	—	214 168	—	184 819	1 095 550
Rumänien	1909	—	144 292	—	314 809	—
	1910	18 682	262 204	—	422 407	—
	1911	92 755	372 328	—	486 311	—
Galizien	1909	49 762	87 215	39 211	1 311 811	276 417
	1910	70 367	80 147	62 294	1 246 636	332 884
	1911	54 736	123 562	51 519	1 428 756	356 598
Niederländisch-Indien	1909	108 215	712 492	—	—	—
	1910	117 629	499 359	—	—	—
	1911	168 941	405 994	—	—	—
Gesamteinfuhr nach Deutschland	1909	311 144	1 338 134	58 639	9 520 256	2 169 871
	1910	245 092	1 461 502	84 283	9 893 358	2 365 150
	1911	335 496	1 879 827	73 872	9 554 824	2 602 420

Zunächst zeigt sich hier die Überlegenheit der Vereinigten Staaten auf der ganzen Linie, mit Ausnahme des Benzins, in welchem Handelsartikel Galizien dominiert; indessen ist die Einfuhr raffinierten Benzins überhaupt sehr gering, da in Deutschland zahlreiche Benzinfabriken bestehen. Auch das Erdöl gelangt nur in relativ kleiner Menge zur Einfuhr; auffällig für den Unbeteiligten ist der starke Rückgang in der Einfuhr amerikanischen Erdöls; der Grund ist einfach der, daß man wegen enormer Preissteigerung die Raffination dieses Rohmaterials hat aufgeben müssen. Im Artikel Rohbenzin rivalisiert Niederländisch-Indien mit den Vereinigten Staaten; doch bewegt sich im bezeichneten Zeitraum die Einfuhr aus letzterem Land in aufsteigender, die aus Niederländisch-Indien in absteigender Richtung. Auch die übrigen Länder haben eine beträchtliche Zunahme der Ausfuhr von Rohbenzin nach Deutschland zu verzeichnen. Bezüglich der Einfuhr von Leuchtöl spielt nächst den Vereinigten Staaten Galizien eine beachtenswerte Rolle; auffällig ist der starke Rückgang der Einfuhr aus Rußland. Was schließlich die Einfuhr von Schmieröl betrifft, so steht hier Rußland nur wenig hinter den Vereinigten Staaten zurück.

Der gegenwärtige (1911 bzw. 1910) Verbrauch an Leuchtöl auf der Erde wird von Sachverständigen folgendermaßen angegeben:

Europa . . mit	446	Millionen Einwohnern verbraucht	3914 000 t, d. i.	8,78 kg pro Kopf
Amerika . . "	175	" " " "	3 117 000 " " "	17,41 " " "
Asien . . "	956	" " " "	1 971 000 " " "	2,06 " " "
Afrika . . "	138	" " " "	197 000 " " "	1,42 " " "
Australien "	7,5	" " " "	80 000 " " "	10,66 " " "

Pro Kopf der Bevölkerung beträgt der Leuchtölverbrauch in den Vereinigten Staaten von Amerika 29,8 kg, in Holland 28,8 kg, in Dänemark 24,4 kg, in Norwegen 23,33 kg, in Belgien 20,66 kg. Deutschland nimmt mit einem Verbrauch von 11,6 kg eine mittlere Stellung ein. Sehr gering ist der Verbrauch in Griechenland (1,85 kg) und Spanien (1,64 kg) und ein kaum zu unterbietendes Minimum zeigt Marokko (0,21 kg).

Eine Übersicht über die enorme Preissteigerung, die seit dem Jahre 1909 auf dem Benzinmarkt eingesetzt hat, bietet Tabelle IV, und Tabelle V läßt den Einfluß dieser Verteuerung auf die Betriebskosten der verschiedenen Kraftwagengattungen erkennen.

Tabelle IV.

Preis pro 100 kg	Anfang des Jahres 1909	Anfang des Jahres 1910	November 1911	Februar 1912	November 1912	Dezember 1913	Januar 1914	Preis- steigerung
	M.	M.	M.	M.	M.	M.	M.	M.
Leichtbenzin . .	25,00	27,00	28,50	39,00	43,00	45,00	46,50	21,50
Schwerbenzin . .	16,00	18,00	18,50	22,00	30,50	32,50	33,50	17,50

Tabelle V.

Kraftwagengattung	Verbrauch an Benzin pro 1 km <i>kg</i>	Durch- schnittslei- stung pro Jahr <i>km</i>	Benzin- verbrauch pro Jahr <i>kg</i>	Kosten für Benzin Anfang 1909 M.	Kosten für Benzin Januar 1913 M.	Mehrkosten Januar 1913 M.
Großer Luxuswagen	0,30	15 000	4 500	1125	2095	970
Autodroschke	0,18	40 000	7 200	1800	3350	1550
Kraftomnibus-Geschäftswagen	0,40	80 000	32 000	8000	14 880	6880
Schwerer Lastwagen	0,60	20 000	12 000	3000	5580	2580
" "	0,70	20 000	14 000	2200	4700	2480

Tabelle VI.

	Im Jahre 1910		Im Jahre 1911	
	Menge	Wert	Menge	Wert
	t	M.	t	M.
Benzin aller Art	133 765	22 778 578	165 058	28 723 453
davon: Benzin unter 0,750 spez. Gew.	105 533	18 608 115	127 187	22 900 376
" 0,750—0,770 "	14 119	1 801 948	15 781	2 203 149
" über 0,770 " "	14 113	2 278 515	22 090	3 619 928
Leuchtöle	21 516	3 205 825	20 511	3 149 094
Schmieröle	85 850	12 987 546	93 889	13 565 430
davon: Paraffin-, Trieb-, Gasöle	17 131	1 489 279	25 913	2 316 468
Rohschmieröle	16 188	2 295 690	13 987	1 845 054
Raffinierte Schmieröle	52 531	9 202 577	53 989	9 403 908
Paraffin, roh und gereinigt	726	279 551	756	276 450
Vaselin	5 292	725 955	4 641	630 835
Asphalt, Pech, Goudron, Koks, Heizöl	21 038	1 129 058	21 585	1 134 755

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß der Betrieb des Luxuskraftwagens am wenigsten, der des Kraftomnibus, der dem Verkehr des großen Publikums dient, am meisten durch die Steigerung der Benzinpreise verteuert wird.

Die deutsche Erdöl- und Benzinindustrie beschäftigte im Jahre 1911 1679 berufsgenossenschaftliche Personen, sie ist also recht bescheidenen Umfangs. Die in den 42 deutschen Raffinerien erzeugten Fabrikate sind nach Menge und Wert in Tabelle VI zusammengestellt. Neben den deutschen Erdölsorten kommen, wie aus Tabelle III ersichtlich, auch geringe Mengen rumänischen, galizischen und niederländisch-indischen Erdöls zur Verarbeitung. Die Hauptmenge des Rohmaterials aber bildet das in den Benzinfabriken zur Verarbeitung gelangende Rohbenzin.

Literatur: M. ALBRECHT, Paraffin und die Mineralöle. Schweizerbarth, Stuttgart; Die Schmiermittel. Riga 1879. — M. und E. ALBRECHT, Das Erdöl und seine Produkte. 1909. — C. ANGERMANN, Die allgemeine Naphthageologie. 1900. — H. ARENDT und C. MÖSSNER, Handbuch für die internationale Petroleumindustrie. 1911. — G. T. BEILBY, Manufacturing of Paraffinoils. Ch. und E. Layton, London. — BERLINERBLAU, Erdwachs. Braunschweig 1897. — A. BURGMANN, Petroleum und Erdwachs. Hartleben, Wien 1897. — C. BUSLEY, Flüssige Heizstoffe für Schiffskessel. L. Schade, Berlin. — B. J. CREW, As practical Treatise on Petroleum. Samson Low, London 1887. — H. DEUTSCH, Le pétrole et ses applications. 1891. — E. DONATH, Schmieröluntersuchung. Leoben 1879. — DÜRCKER, Petroleum und Asphalt. Minden 1881. — L. EGER, Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl. 1899. — C. ENGLER, Das Erdöl von Baku. Stuttgart 1886; Erdöl und Erdgas. E. C. W. Vogel, Leipzig; Das deutsche Erdöl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes. 1887; Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls. 1908. — C. ENGLER und H. v. HÖFER, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. S. Hirzel, Leipzig 1912. — ENGELMAYER, Naphtha- und Leuchtgasindustrie. — H. ERDMANN, Das kaukasische Erdöl. 1892. — F. GOPPELSROEDER, Petroleum und seine Produkte. Amberger, Basel. — GOULISCHAMBAROFF, Naphthafontänen. St. Petersburg; Naphthaheizung. St. Petersburg; Regel über Erdölgewinnung, Aufarbeitung, Transport u. s. w.; Allgemeine Bibliographie der Petroleumindustrie. St. Petersburg. — J. GROSSMANN, Schmiermittel. Wiesbaden. — L. GURWITSCH, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. J. Springer, Berlin 1913. — HAN und KOLOBOW, Die Naphthaindustrie der Apscheronhalbinsel. Baku 1889. — HAUDON und SOULÉE, Le pétrole etc. Paris 1865. — CHR. HEINZERLING, Petroleum und Leuchtgas. W. Knapp, Halle. — HENRY, Early and later history of Petroleum. — H. v. HÖFER, Die Petroleumindustrie in Nordamerika, Bericht über die Weltausstellung in Philadelphia 1876, Heft VIII; Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1912. — D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. J. Springer, Berlin 1915. — JASPER, Vorkommen von Erdöl im Unterelsaß. R. Schultz & Co., Straßburg. — W. JENTSCH, Die Petroleumlampe und ihre Bestandteile. 1896. — R. KISSLING, Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung. W. Knapp, Halle a. S. 1908; Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. Halle a. S. 1908; Chemische Technologie des Erdöls. Braunschweig 1915. — KLEIST, Graf, Petroleumindustrie in Ölheim. Dresden. — H. KÖHLER, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Vieweg, Braunschweig 1904. — G. KRÄMER und BÖTTCHER, Die deutschen Erdöle und deren Verarbeitung, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes. 1887. — B. LACH, Die Ceresinfabrikation. Halle a. S. 1911. — A. N. LEET, Petroleumdestillation. New York, Oil, paint, drug-publishing. — J. LEW, Feuerungen mit flüssigem Brennmaterial. Stuttgart. — G. LIECKFELD, Die Petroleum- und Benzinmotoren. 1901. — LISSENKO, Naphthaindustrie. — A. MARTENS, Schmieröluntersuchungen. Berlin 1888. — CH. MARWIN, Petroleumindustrie in South-Russia. — E. J. MILLS, Destruktive Destillation. Van Voorst, London, Paternosterrow. — MUSPRATT, Petroleum von C. ENGLER und H. KAST. Braunschweig. — NÖLDECKE, Petroleum im nordwestlichen Deutschland. Lithographische Anstalt, Celle 1883. — A. OTT, Das Petroleum. Übersetzt von CHANDLER, Zürich 1875. — PECKHAM, Report on the Production, Technology and use of Petroleum and its products. — H. PERUTZ, Die Industrie der Mineralöle. Wien 1880. — V. PETIT, Guide de sondeur au pétrole. 1905. — PIEDBOEUF, Das Petroleum Zentraleuropas. Düsseldorf 1883. — T. POSEWITZ, Petroleum und Asphalt in Ungarn. 1907. — V. RAGOSIN, Naphtha und Naphthaindustrie. Typographische Bolschaja Podjatsa Nr. 39, Petersburg. — M. A. RAKUSIN, Die Polarimetrie der Erdöle. Verlag für Fachliteratur, Berlin 1910; Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte. Vieweg, Braunschweig 1906. — B. REDWOOD, Petroleum and its products. 1906. — RÖHRIG, Vorkommen des Petroleums. Hannover 1882. — F. A. ROSSMÄSSLER, Die Petroleum- und Schmierölfabrikation. Halle a. S. 1893; Lehrbuch der Verarbeitung der Naphtha und des Erdöls auf Leuchtöl; Fabrikation von Photogen und Schmieröl aus Bakuscher Naphtha. 1884. — SCHÄDLER, Technologie der Fette und Öle der Fossilien. Leipzig 1887. — SCHEITHAUER, Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins. Braunschweig 1895. — O. SCHNEIDER, Die kaukasische Naphthaproduktion. Dresden 1887. — L. SIMPSON, Manual of Lubrication. Oil, paint, drug-publishing Co., New York. — SOMMER, Petroleum. 1913. — STARZEW, Bakusche Naphthaproduktion, Typ. Nerutscheff, Baku. — A. J. STEPANOFF, Grundlagen der Lampentheorie. Übersetzt von S. AISINMAN. Stuttgart 1906. — L. STRIPPELMANN, Die Petroleumindustrie Österreich-Deutschlands. Leipzig 1879. — L. C. TASSART, Exploitation du pétrole. 1907. — A. R. TATE, Petroleum und seine Derivate. Übersetzt von H. HIRZEL. London 1864. — A. B. THOMPSON, Petroleum mining and oil-field development. Cloth 1910. — J. H. THOMSON und B. REDWOOD, Handbook on petroleum for inspectors under the petroleum acts. Cloth 1906. — H. THURSTON, Friction and Lubrication. Trübner & Co., London 1879. — TUMSKY, Technologie der Naphtha. Karzew, Moskau. — A. VEITH, Das Erdöl (Petroleum) und seine Verarbeitung. Braunschweig 1892. — J. D. WECKES, Petroleum. Washington Gov. print. office; Naturgas. Washington Gov. print. office. 1888. — A. WYTHMANN, Das lothringische Petroleumbad Walschbronn im 16. Jahrhundert und die Anfänge der elsassischen Bitumen-Industrie. 1912. — R. A. WISCHIN, Die Naphthene. Braunschweig 1901.

Zeitschriften: *Ch. Rev. Fett- & Harz-I* Hamburg. – *Journal du pétrole*, Paris. – *Les Matières grasses*, Paris. – *Mineral Ind.*, Petroleum Technology, Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington; – *Mitt. Materialpr.* – *Moniteur des pétroles*, Paris. – *Moniteur du pétrole roumain*, Bukarest. – *Petr.*, Zeitschrift für die gesamten Interessen der Petroleumindustrie, Berlin. – *Petroleum Review*, London. – *Petroleum World*, London. – Veröffentlichungen der kaiserlich-russischen Gesellschaft in Baku.

Kissling.

Erdpech (Erdharz) s. Asphalt (Bd. I, 623).

Erdwachs (Ozokerit, Bergwachs, Bergtalg, fossiles Wachs, Mineralfett, Zietricit, Canderball) ist ein Kollektivname für fossile Kohlenwasserstoffe von mehr oder weniger fester Konsistenz. Das in Boryslaw gewonnene Erdwachs hat den Namen Ozokerit erhalten, während gereinigtes Erdwachs Ceresin genannt wird.

Vorkommen. Als Lagerstätten (Abb. 293 und 294) des galizischen Erdwachses kommen die marinen Ablagerungen der Neogenformation in Betracht, also das jüngere Tertiär. Das Vorkommen selbst wird von der einen Seite als primär, von der andern als sekundär bezeichnet, wahrscheinlich jedoch ist, daß der Ursprung allochthon und autochthon ist. Das Hauptvorkommen des Erdwachses in Salztön spricht mehr für primären Ursprung, und von da aus ist wohl durch Gas- oder Gebirgsdruck das Wachs nach anderen Lagerstätten, in andere Gesteinsarten transportiert worden. Die Form der Lagerstätten ist ganz unregelmäßig, es sind zum

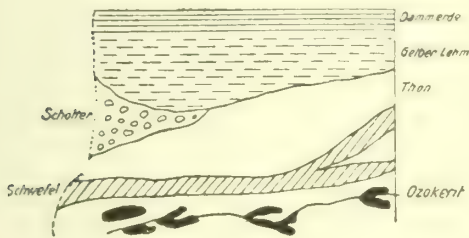


Abb. 293. Ozokeritnester nach B. LACH.

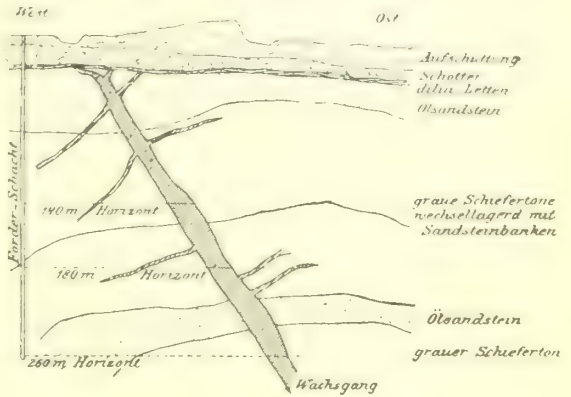


Abb. 294. Profil durch den Förderschacht der Gruppe I der A.-G. BORYSLAW.

Teil Flöze, Klüfte, zum Teil auch Adern, Nester oder Stöcke. Geotektonische Erscheinungen, wie Verwerfungen und Überschiebungen sind häufig; in unmittelbarer Nähe von Nestern trifft man oft auf Schwefellager sowie schwefelhaltige Zink- und Bleierze.

Bei fortschreitender Ausbeutung der Erdwachslager wurde das Vorkommen reiner Matka, d. s. größere Erdwachslager, aus welchen das Erdwachs durch den auf den Lagern lastenden Gebirgsdruck in den Schacht gepreßt wird, immer seltener; man mußte sich mit der Ausbeutung von Lep begnügen lernen, den man früher auf die Halden warf. Unter Lep versteht man einen porösen, mit Ozokerit durchtränkten Schiefertone, dessen gewinnbarer Gehalt an bituminöser Substanz durchschnittlich zwischen 1 und 2% schwankt. Weitere Ozokeritlager finden sich am Baikalsee, die nach den galizischen die größten bisher gefundenen sein sollen (*Petr.* 1908, 396). Auch in der Nähe von Taschkent sind vor kurzem große Lager von porösem Muschelkalk entdeckt worden, dessen Hohlräume mit einer erdwachsähnlichen Masse gefüllt sind, die sich teilweise durch Auskochen, ganz durch Extrahieren daraus gewinnen läßt. Dieses Erdwachs ist noch etwas weich und schmierig, kann aber durch Abtreiben der leichten Bestandteile gehärtet werden. Große Ozokeritlager finden sich ferner auf der Halbinsel Tscheleken im Kaspischen Meer. Das Material soll den besten galizischen Sorten nicht nachstehen (*Petr.* 1907, 23).

Das im kaspischen Gebiet gefundene Erdwachs ist bekannt unter dem Namen Neftegil; eine in der Umgebung gefundene Varietät führt die Bezeichnung Baikerit oder Baikerinit.

In Nordamerika ist ein Vorkommen in Utah bekannt, doch sind jene Erdwachssorten nicht gerade von hervorragender Qualität. Die Lager in Utah finden sich in Sandsteinschichten, in die der Ozokerit eingeprengt ist. Das Material wird dadurch gewonnen, daß man das erdwachshaltige Gestein zerstampft und auskocht, wobei der Ozokerit schmilzt und oben abgeschöpft wird. Da ein Teil Erdwachs im Gestein verbleibt, so verlohnt sich diese Gewinnungsart nur bei einem Gehalt von mindestens 10%. Die Lager befinden sich in der Nähe von Soldier Summit und Carlton, etwa 200 km südlich von Salt Lake City. Die früher betriebenen 5 Anlagen, in denen einige 100 t Erdwachs hergestellt wurden, sind jedoch aus Mangel an Rohmaterial geschlossen, doch stellt man weitere Schürfungen an.

Andere weniger wichtige Fundstätten für Erdwachs sind in Ungarn die Umgegend von Pecora am Izaarfluß, Finnland in der Nähe von Torma, Portugiesisch-Ostafrika im Ghazaland des Distrikts Inhambane.

Die Erdwachsproduktion Galiziens betrug im Jahre 1907 264 Waggons, im Jahre 1908 256 Waggons, der Wert der Ausfuhr von Ozokerit und Ceresin im gleichen Jahre über 4 Millionen Kronen (*Petr.* 1908/09, 879).

Über die Entstehung des Erdwachses gibt uns das gemeinsame Vorkommen mit Erdöl einen sicheren Hinweis, und man erklärt sie sich im Sinne der ENGLER-HÖFERSchen Theorie (s. Erdöl, Bd. IV, 623). Allerdings herrschen über die Entstehungsfolge von Erdöl und Erdwachs verschiedene Ansichten, indem die einen das Erdwachs aus Erdöl, die anderen das Erdöl aus Erdwachs entstanden wissen wollen, während wieder andere dazu neigen, eine gleichzeitige Bildung von Öl und Paraffin anzunehmen; durch Filtrations- und Krystallisationsvorgänge habe sich letzteres ausgeschieden und sich dann ins amorphe Erdwachs umgewandelt. Alle diese angeführten Hypothesen lassen sich jedoch durch mancherlei Erscheinungen aus der Natur widerlegen und haben nur als gemeinsame Grundlage, daß genannte Bitumina aus Fettsäuren animalischen Ursprungs entstanden sind.

MUCK faßt seine Meinung zusammen, indem er sagt: das Erdöl und die in ihm enthaltenen Paraffine sind höchstwahrscheinlich primär im Miocän entstanden, und auf dem Wege nach oben hin sei die Umwandlung der Erdölkohlenwasserstoffe in Erdwachs erfolgt. Beim Durchpressen durch die Gesteinsmassen vollzog sich durch Filtrationsvorgänge eine Trennung des Erdöls vom Paraffin, wobei auch die Separation hellerer Arten von dunkeln, harzigen Wachssorten vor sich ging, indem diese gleichsam als Filtrationsrückstände der ersteren anzusehen sind. In der Nähe der Oberfläche trat durch Oxydation eine Verdunkelung und Härtung des Erdwachses ein, die manchmal bis zur Umwandlung in Asphalt führte. Die Ursachen der Umwandlung des Paraffins in Erdwachs beim Wandern nach oben erklärt man sich durch die andauernde Druckwirkung beim Emporpressen, ferner auch durch Ausscheidung der durch Wasserabspaltung aus Fettsäuren entstehenden Paraffine in amorphem Zustand. Nach den neuesten Untersuchungen von MARKUSSON und SCHLÜTER (*Ch. Ztg.* 1914, 73) ist die Annahme, das Erdwachs sei eine Vorstufe des Erdöls und das Erdöl durch Zerfall von Erdwachs entstanden, nicht haltbar; vielmehr sind flüssige und feste Kohlenwasserstoffe gleichzeitig beim Zerfall der Ursubstanz des Erdöls, also wohl von Fettresten entstanden, u. zw. krystallinische und amorphe Kohlenwasserstoffe. Die krystallinischen Paraffine zeigen ein geringeres Molekulargewicht und niedrigeren Schmelzpunkt sowie größere Löslichkeit als das amorphe Erdwachs, und bei der Filtration durch Erdschichten blieb dann das amorphe Erdwachs zurück, während das krystallinische Paraffin in Lösung in den flüssigen Kohlenwasserstoffen hindurchfiltrierte. Die dunkeln Bestandteile des Erdwachses sind als Oxydations- und Polymerisationsprodukte von Kohlenwasserstoffen anzusehen und dürften wohl meist nachträglich entstanden sein, soweit sie nicht schon als Asphaltprodukte im Erdöl enthalten waren.

Als Nebenprodukte oder als Reaktionsrückstände des Zerfalls der Fettreste, die das Ausgangsmaterial des Erdöls bildeten, entstanden enorme Gasmenngen, die dem Bergbau durch ihre Druckwirkung, Giftigkeit oder Schlagfähigkeit oft ziemlich verhängnisvoll wurden. Zahlreich vorgenommene Analysen ließen als Hauptbestandteil der Wetter Methan und Athan erkennen; Gase der Athylen- und Benzolreihe sind nur in Spuren nachzuweisen. Eine besondere Gefahr bildete früher der Schwefelwasserstoff, der zur Zeit des fahrlässigen Raubbaubetriebs als Faulnisprodukt organischer Substanzen bei Gegenwart von Wasser und schwefelsauren Salzen entstand. Es sei noch bemerkt, daß das poröse Leppgestein und in weit höherem Maße noch das Erdwachs eine enorme Aufsaugefähigkeit für Gase hat; nach MUCK entwickelte eine Leppprobe bei 30° über 12 Vol.-% an brennbaren Gasen, eine frischgeförderte Erdwachsprobe bei der gleichen Temperatur sogar 28 Vol.-%.

Eine im Jahre 1893 vorgenommene Gasanalyse in Boryslaw zeitigte folgende Ergebnisse:

CO ₂	0,74 %	C ₂ H ₆	2,85 %
Schwere Kohlenwasserstoffe	0,23 %	O + N	94,01 %
CH ₄	1,57 %		

Eigenschaften. Das Erdwachs stellt eine schmierigweiche bis harte, pulverisierbare Masse dar, deren Konsistenz von der Menge der in ihm enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe abhängt. Die Farbe ist großen Schwankungen unterworfen. Sie variiert von schwarz bis dunkelbraun, grün bis hellgelb und dunkelt beim Umschmelzen leicht nach. Die Grenzen des *spez. Gew.* bewegen sich zwischen 0,90 und 0,97. Durch hohen Harzgehalt wird es wesentlich erhöht; gute Sorten haben ein *spez. Gew.* von etwa 0,93.

Ein besonders reiner Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe ist der natürlich vorkommende Hatchettin von Bonarka bei Krakau. Er schmilzt bei 79,4° und hat ein *spez. Gew.* von 0,961 (*Petr.* 1908 09, 814).

Der im Handel angegebene Schmelzpunkt bezeichnet meistens den Erstarrungspunkt, der ungefähr 2–3° niedriger liegt als der erstere. Der wirkliche *Schmelzp.* der Handelsware bewegt sich zwischen 60 und 84°. Im allgemeinen steigt der Schmelzpunkt mit steigendem *spez. Gew.* Der Geruch des Erdwachses ist ebenfalls abhängig von der Menge der gelösten Petrolkohlenwasserstoffe; harte Sorten wie das Marmor- oder Sprungwachs sind fast geruchlos. Was die Löslichkeit des Erdwachses anlangt, so verhält es sich ganz ähnlich wie das Kerzenparaffin; doch ist die Löslichkeit geringer. Petroldestillate, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Terpentinöl lösen es leicht auf, schwerer hingegen Äther und Alkohol. Die Lösungen guter Erdwachse sollen beim Erkalten eine hellere Farbnuance geben, und man benutzt diese Eigenschaft bei der Bewertung der einzelnen Qualitäten. Das zutage geförderte rohe Erdwachs kann man der Qualität nach in etwa 7 Stufen einteilen; für Galizien sind folgende Bezeichnungen üblich:

1. Das Marmorwachs kommt nur noch selten vor und hat sozusagen nur noch wissenschaftliches Interesse. Durch Harz- und Asphaltgehalt ist es außerordentlich hart, dementsprechend ist auch sein Ceresingehalt ziemlich gering (30–45%), während reiche Erdwachse bis 90% reines Ceresin enthalten. Der *Schmelzp.* steigt bis 100°.

2. Dem Marmorwachs nahe kommt das Sprungwachs; es ist wie jenes wasserfrei, sehr hart und hochschmelzend.

3. Das Faserwachs ist dem Sprungwachs sehr ähnlich und hat seinen Namen von seiner faserigen Struktur; der *Schmelzp.* liegt um 70° herum, die Farbe ist sehr wechselnd.

4. Die schon oben angeführte Matka wird auch Blasenwachs genannt. Früher war diese Art noch häufig anzutreffen und quoll oft durch den darauf lastenden Gebirgsdruck in den Schächten empor. Die Farbe war meist hellgelb, der *Schmelzp.* unter 75°.

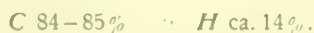
5. Als Bagga kennzeichnet man ein dunkles, stark riechendes Erdwachs, das aber schon viel mineralische Beimischungen enthält. Es gehört wie

6. der Canderball zu den geringwertigen Wachsorten. Letztere Sorte hat salbenartige Konsistenz und enthält viel ölige und mineralische Beimengungen.

7. Der Lep besteht in der Hauptsache aus Ton, dessen Poren von Wachs erfüllt sind.

Erdwachs läßt sich mit vegetabilischen und animalischen Fettstoffen in jedem Verhältnis mischen, ebenso mit Paraffin, Harzen, Mineralölen und anderen Wachsen, welche Eigenschaft zu ausgedehnten Verfälschungen des Erdwachses und seiner Produkte geführt hat. Anorganischen Reagenzien gegenüber verhält sich das Erdwachs ziemlich träge. Von Wichtigkeit ist nur die Einwirkung der *konz. H₂SO₄*, die bei Besprechung der Raffination eingehend behandelt wird. Die Absorption von freiem Sauerstoff sowie die Einwirkung freier Halogene und der Salpetersäure sind Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen, haben indes keine praktische Bedeutung.

Über die chemische Zusammensetzung des Erdwachses sind noch nicht allzureiche Ermittlungen angestellt worden, doch hat man festgestellt, daß nach der Elementaranalyse die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} den Hauptbestandteil ausmachen müssen:



Die harzartigen Bestandteile haben nach REICHER und ZALOCIECKI folgende elementare Zusammenstellung:

C 83,65% H 12,56% O 3,79%

Der Gehalt dieser Harze (unter dem Sammelnamen Ozokerol zusammengefaßt) soll im Erdwachs nach REICHER 3% betragen, nach anderen Quellen jedoch in gewissen Sorten bis 12% steigen.

Unterwirft man Erdwachs der Destillation, so erhält man im Destillat leichte und schwere Öle, als Hauptanteil jedoch festes krystallinisches Paraffin. Durch Raffination mit starker Mineralsäure und Nachbehandlung mit Entfärbungspulver gelangt man zum wertvollen Ceresin, das im Gegensatz zum Paraffin amorph ist.

Gewinnung. Als Wiege der Erdwachsindustrie ist die Umgegend des kleinen Bergdorfes Boryslaw zu bezeichnen, und die Anfänge der Schürfarbeit lassen sich bis zum Jahre 1810 zurück verfolgen. Allerdings war das Ziel jener Industrie keineswegs die Gewinnung des Erdwachses, sondern die des Erdöls, und der eigentliche Umschwung trat erst um das Jahr 1860 ein, wo der Betrieb der Erdölschächte häufig durch eindringende wachsartig plastische Massen erheblich gestört wurde. Die Verwendung dieses Erdwachses als Schmier- und Leuchtmaterial war lokal beschränkt, und der Überschuß wurde als lästig einfach auf die Halden geworfen. Doch sollte das unerwünschte Produkt bald zu Ehren kommen, als man nämlich im Jahre 1862 lernte, das Erdwachs durch Destillation in Paraffin überzuführen. War auch die Erdölgewinnung noch vorherrschend, so setzte doch seit dieser Zeit ein intensiver Raubbau auf Erdwachs ein; ertragreiche Felder wurden siebartig durchlöchert, und der Schacht des neidischen Nachbarn war oft bis auf nur wenige *m* Abstand nahe gerückt. Im Anfang der Siebzigerjahre mögen in den Bezirken Boryslaw und Bolanke 4000 Schächte in Betrieb gewesen sein, die ungefähr zu gleichen Teilen Erdwachs und Erdöl produzierten. Die Zustände in technischer wie sozialer Hinsicht spotteten aller Beschreibung; von Arbeiterfürsorge keine Spur, Unglücksfälle waren an der Tagesordnung, Raub und Diebstahl nahmen in erschreckender Weise überhand, kurz — das Faustrecht des Mittelalters schien zu neuem Leben erwacht. Wiederholte Eingriffe der Behörde waren durchaus fruchtlos. Man greift nicht zu hoch, wenn man den im Laufe eines Vierteljahrhunderts verhandelten Wert an gestohlenem Wachs auf etwa 4,5 Millionen M. veranschlagt. Daraus erklärt sich wohl auch, daß gewisse Kreise der Grubenbesitzer und Händler der Einrichtung einer geregelten Bergpolizei hartnäckigen Widerstand entgegensetzten.

Als im Jahre 1875 UJEJLY und PILZ ein Verfahren entdeckten, aus Erdwachs das hochwertige Ceresin herzustellen, nahm die Erdwachs-gewinnung einen erneuten Aufschwung, der im Jahre 1885 seinen Höchststand mit einer Produktion von 1230 Waggonladungen erreichte. Die Zahl der Schächte und der Produktion sank jedoch von dieser Zeit an ganz beträchtlich, und um das Jahr 1900 sind nicht mehr als 20 Schächte in Betrieb gewesen. Dafür wurde allmählich der Raubbau verdrängt, und verschiedene Umstände — Behörde, technische Schwierigkeiten, soziale Erfordernisse, geringe Ausbeuten, welche größere Anlagekapitalien erforderten — führten geordnetere Verhältnisse herbei. So verlangte die Polizeivorschrift vom Jahre 1897, daß die Entfernung zweier Schächte voneinander mindestens 60 *m* betragen müsse. Die Fördereinrichtung soll eine Zwillingsanlage, die Grube selbst mechanisch ventiliert sein. Für die Wohlfahrt der Arbeiter liegen noch andere zahlreiche Bestimmungen vor. Zur weiteren Förderung und Überwachung der Erdwachs-industrie sind verschiedene k. k. Kommissionen tätig.

Bergbaubetrieb. Der Raubbau auf Erdwachs war dadurch charakterisiert, daß man rücksichtslos an gewinnversprechenden Stellen Schächte grub und das erreichbare Wachs zutage förderte. War ein Schacht erschöpft oder stellten sich Hindernisse anderer Art entgegen, so ließ man den Schacht auf und wiederholte das Verfahren an anderer Stelle. Die zum Betrieb erforderlichen Werkzeuge waren höchst primitiv. Es genügte eine Haspelvorrückung mit dem dazugehörigen Seil- und Förderkorb. Die Schalung der Schächte war ursprünglich Korbgeflecht. Anfangs grub man bis zu einer Tiefe von 20–50 m. Der Querschnitt der Schächte betrug etwa 1 qm. Die Jahresleistung solcher Schächte war beträchtlichen Schwankungen unterworfen und belief sich auf etwa 2–5 Waggons im Anfangsstadium der Industrie, manchmal bis 30 Waggons und noch mehr.

Als das Vorkommen von Matka, d. h. des Wachses, das durch den herrschenden Gebirgsdruck sozusagen in die Hand gedrückt wurde, seltener wurde und der Schachtbetrieb durch Terrainverschiebung erschwert wurde, gingen die Grubenbesitzer zum Strecken- oder Horizontbetrieb über, der im Gegensatz zum erstgenannten die Durchführung maschineller Förder- und Ventilationseinrichtungen erforderte. Die von der Fördersohle aus in die Erdwachs führenden Schichten eingetriebenen Stollen waren nicht selten über 60 m lang; ihr Querschnitt war trapezförmig, die Höhe schwankte zwischen 1,5 und 2 m. Durch häufige Einstürze sah man sich zu äußerst solider Verzimmerung genötigt, insbesondere weil bei reichen Gängen oft mehrere Stollen parallel übereinander angelegt wurden. Das taube Gestein kam nicht erst zur Förderung, sondern diente zum Versetzen. Eine besondere Form des Streckenbetriebs war der Bau von Rollen und von Gesenken. Die Leistung einer solchen Grube belief sich auf etwa 65 Waggons im Jahre. Solange der Duckelbau mittels Eimer und Haspel in Anwendung war, geschah die Förderung nur von Hand. Anfangs waren Förderseil und Korb aus Weidenwerk geflochten, und die Einführung von Hanf- und Drahtseilen in den Sechzigerjahren war schon als Fortschritt zu bezeichnen. Die Leistung der Fördereinrichtung sank mit zunehmender Schachtteufe rapid, andererseits mußte die Anzahl der Haspeldreher erhöht werden. Die Häuer wurden in gleicher Weise wie das Fördergut an Seilen unter Tage gefördert. In neuerer Zeit wurde mit Erfolg elektrische Schachtförderung eingeführt, und es ist festgestellt worden, daß sich die Förderleistung pro Schicht nahezu verdoppelt hat. Ungefähr dieselbe Nutzleistung erzielt man bei Förderung durch Dampfmaschinen. Die Förderung auf Strecken geschah bei geringerer Ausdehnung des Stollens durch Kübel, die vom Schlepper zum Füllort geschleift wurden. Bei längeren Strecken kamen mit Schlittenkufen versehene Tröge zur Anwendung, Karren fand man wegen der oft eintretenden Verdrückungen selten.

Beim modernen Horizontbetrieb geschieht die Förderung ausschließlich durch Hunde. Ihr Fassungsraum ist auf $\frac{1}{3}$ cbm beschränkt, um sie beim Auspringen rasch wieder auf die Gleise bringen zu können. Der Förderung über Tage wurden durch die Unzahl der erst auf engen Raum zusammendrängenden Gruben unüberwindbare Hindernisse entgegengesetzt, so daß der Transport des Wachses sowie der tauben Berge fast nur durch Träger bewerkstelligt werden konnte, welche das Haufwerk in Säcken nach dem Bestimmungsort trugen. Viele Grundbesitzer machten sich den Raumangel zunutze und vermieteten zu hohen Preisen Haldenplätze; auch war ein abgekürztes Verfahren zur Beseitigung der Gangart beliebt, indem diese über Nacht einfach in den Schacht des Nachbarn gestürzt wurde!

Erst 1884 wurde ein Schienenweg eingerichtet. Mit dem Verschwinden der Raubbauschächte ging natürlich auch die Schaffung einer modernen obertägigen Förderung Hand in Hand.

Wasserhaltung und Ventilation lagen anfangs ganz im argen, und Hunderte von Arbeitern sind dadurch Opfer zahlreicher Unglücksfälle geworden. Durch widersinnige Anlage der Schachtkränze hatte oft das Regenwasser zu den Gruben ungehinderten Zutritt; seine zerstörende Wirkung wurde durch das Grundwasser, das nicht selten giftige Gase, wie Schwefelwasserstoff in Lösung hielt, wirksam unterstützt. Sie machte sich in erster Linie beim Schachtbetrieb bemerkbar. Ehe man diese Übel mit Eimern und Saugpumpen bekämpfte, ließ man die Schächte einfach ersaufen und teufte in unmittelbarer Nähe einfach von neuem. Da die gewissenlosen Grubenbesitzer das gepumpte Wasser meistens in die Nachbarschächte abfließen ließen, wurde die Gefahr nicht gemildert, und nur dem energischen Einschreiten der Behörden ist die allgemeine Einführung maschinenbetriebener Pumpstationen zu danken.

Die Ventilation verdankt ihre Einführung einem Umstand, der ganz in den Rahmen des Boryslawer Bergbaubetriebs paßt. Es stellte sich natürlicherweise heraus, daß ein Häuer bei Beleuchtung mehr leistet als im Finstern. Da nun die Lampen in dem vor Ort herrschenden Wetter in der Regel erloschen, sah man sich zur Einrichtung eines Ventilatorbetriebs veranlaßt. Der Arbeiter selbst war dabei Nebensache. Bevor man zur Elektrisierung der Beleuchtungsanlage schritt und maschinell betriebene Ventilatoren aufstellte, half man sich durch gewöhnliche Blasebälge, deren Gebläseluft durch Blechrohre vor Ort geführt wurde. Wie ungenügend jene Bewetterung gewesen ist, geht daraus hervor, daß die Lampen meistens nur direkt vor der Rohrmündung zu brennen vermochten.

Auf der Schmelzbarkeit des Erdwachses baut sich ein Vorschlag auf, unter Umgehung des eben geschilderten bergmännischen Abbaues das Erdwachs zu gewinnen.

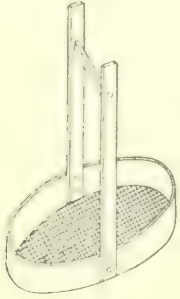
Analog dem Verfahren von FRASCH zur Schwefelgewinnung mittels überhitzten Wassers aus dem Erdinnern will SCHUBERTH Erdwachs im Erdinnern aufschmelzen und in flüssiger Form gewinnen. Man hat von einer praktischen Anwendung des Verfahrens für Erdwachs jedoch noch nichts gehört (Petr. 1907. 741).

Mechanische Aufbereitung des Wachses. Bei der mechanischen Aufbereitung unterscheidet man folgende Methoden: 1. Handscheidung; 2. Waschen auf a) kaltem Wege, b) heißem Wege; 3. Extraktion.

Eine eigentliche Aufbereitung des Fördergutes trat erst vom Jahre 1878 ein, vorher brauchte man sich infolge des reichen Materials nur auf das Ausklauben

des sog. Stuf- oder Klaubwachses zu beschränken. Eine grobe Scheidung nahm schon der Häuer vor Ort vor, der dadurch seinen Lohn um einige Prozent erhöhte. Das haltige Gestein wird über Tage dann noch von Frauen und Kindern von tauber Gangart getrennt. Infolge der billigen Arbeitskräfte einerseits, der schwierigen Durchführung rein mechanischer Aufbereitung andererseits ist man vom Handbetrieb noch nicht abgekommen; die einzige Ausnahme bildet wohl das Extraktionsverfahren.

Um auf kaltem Wege ein Sortieren des Wachses herbeizuführen, rührt man die vorher zerstückelte Gangart in große Holzbottiche, welche zu etwa $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt sind. Beim Absetzen scheiden sich an der Oberfläche die wachs-



reichen Teilchen ab und werden von den Arbeitern durch kleine Handsetzsiebe abgestrichen (Abb. 295). Will man die dem Bodensatz noch anhaftenden Wachsteilchen gewinnen, so erzeugt der Arbeiter durch starkes Rühren eine Suspension und fängt die oben schwimmenden leichteren Partikelchen durch ein feines Roßhaar- oder Drahtsieb auf. Dieser Vorgang kann ein zweites Mal wiederholt werden. Die Gesamtausbeute der kalten Lepwäsche beträgt im Durchschnitt 0,2–0,4 %.

Die Wäsche auf heißem Wege bezeichnet man auch als Lepkochen.

Abb. 295.
Setzsieb nach MAK.

In große schmiedeeiserne Kessel von 300–400 l Inhalt wird Lep eingetragen, mit warmem Wasser bis zum Rand des Kessels aufgefüllt und durch direkte Feuerung auf 70–80° erhitzt, wobei das Wachs aus dem Lep ausschmilzt und an die Oberfläche steigt. Hier wird es sorgfältig abgeschöpft und in kaltes Wasser gegossen, wobei es sofort erstarrt. Der Arbeiter preßt nun so gut wie möglich die anhaftende Feuchtigkeit ab und führt das Wachs weiterer Verarbeitung zu. Durch wiederholtes Durchrühren des Kesselinhalts (etwa 300 kg) kann die Ausbeute erhöht werden. Auf solche Weise gewonnenes Wachs nennt man Grus, der Rückstand wird als wertlos auf die Halde geworfen. Die Ausbeute an reinem Wachs beim Lepkochen ist zwar höher als beim kalten Verfahren, überschreitet jedoch im allgemeinen nicht 0,7 %.

Die Wachsgewinnung durch Extraktion (seit 1885) mit einem organischen Lösungsmittel hat sich trotz mancher Vorzüge keinen größeren Eingang verschafft. Der Lep mußte vor der Extraktion auf Darrböden getrocknet und vor dem Einbringen in den Extraktor auf eine bestimmte Korngröße gebracht werden, auch ließ sich trotz des helleren Aussehens des Extrakts eine Raffination nicht so leicht durchführen wie beim Schmelzwachs.

Wachsschmelze. Das Verschmelzen des Rohwachses bezweckt die Überführung in eine verkaufsfähige Handelsware. Entsprechend der bisher besprochenen Aufbereitung unterscheidet man beim Rohwachsschmelzen das Schmelzen des Stufwachses aus den Klaubkauen, des Waschwachses und des Gruses, außerdem noch der Abfälle, die sich in jedem Betrieb ansammeln. Die mit direkter Feuerung ausgestatteten gußeisernen Schmelzkessel sind zum Schutz gegen Feuersgefahr mit Klappdeckel versehen und haben eine Fassung von 5–6 hl. Von den Kesseln gehen Rinnen nach dem Kühlraum, wo das von den Kesseln ablaufende Wachs zunächst in große Bottiche gelangt. Hier sollen sich mitgerissene Fremdkörper absetzen, auch werden darin Mischungen verschiedener Sorten zur Erzielung eines bestimmten Handelstyps vorgenommen. Das Stufwachsschmelzen geschieht entweder trocken oder über Wasser. Letzteres dann, wenn das Rohwachs noch recht viel Verunreinigungen enthält, wobei man mit der Temperatur auf ca. 90° geht. Beim Schmelzen auf trockenem Wege soll die Temperatur des Schmelzgutes den *Schmelztp.* des Wachses um 25–30° übersteigen, andererseits zur Verhütung allzugroßen Verdampfungsverlustes und eintretender Oxydation nicht mehr als 110° betragen. Der Bodensatz geht nochmals in die Lepschmelze zurück. Die Ausbeute an reinem Wachs schwankt zwischen

60–70%, in Ausnahmefällen in den Grenzen von 30 und 90%. Die Verarbeitung des Waschwaxes erfolgt ausschließlich mit Wasser. Die zahlreichen Holzspäne, die noch aus dem Grubenbetrieb stammen, werden durch Siebe von obenauf schwimmendem Wachs getrennt, das Sieb mit heißem Wasser nachgespült und das Wachs sorgfältig abgeschöpft. Die Ausbeute beträgt hier etwa 40–50%, die Farbe ist im Vergleich zum Stufschmelzwachs etwas dunkler.

Das Verschmelzen des Gruses ist ganz entsprechend, doch müssen zur Vermeidung des Übersäumens die Chargen klein genommen werden. Natürlicherweise ist hier die Ausbeute noch geringer und beträgt im Höchstfall 40%, im Mittel etwa 37%. Mit Abfällen verfährt man auch kurzerhand derart, daß man allen Kehrriecht in einen Kessel einträgt und auf 150° erhitzt. Das Wachs schmilzt dabei gut aus, wird äußerst dünnflüssig und kann leicht abgeschöpft werden. Auf diese Weise rettet man immerhin noch 3–4% an reinem Wachs.

Zur Aufbewahrung im Magazin läßt man das noch flüssige Erdwachs in konische Blechkübel laufen, wo es nach dem Erstarren durch Umstürzen herausgeschlagen wird. Ein solcher Block wiegt 30–35 kg. Aus diesen Blöcken stellt nun der Schmelzmeister im Bedarfsfall die erforderliche Mischung her, die in besonderen, mit direkter Dampfheizung versehenen Schmelzbottichen vor sich geht.

Im Handel sind folgende Typen gebräuchlich:

1. Sprung- oder Hartwachs, vom *Schmelzp.* 80–85°. Diese Qualität ist die beste und daher im Preis sehr hochstehend, wird jedoch nur wenig gehandelt.
2. Hochprima-Spezial, *Schmelzp.* 68–70°.
3. Hochprima-Wachs, *Schmelzp.* bei 68°. Die Farbe wird mit fallender Qualität immer dunkler; auch haftet das Wachs beim Verreiben zwischen den Fingern.
4. Normal- oder Primawachs, *Schmelzp.* 60–66°. Zerkrümelt beim Verreiben.
5. Sekundawachs ist die minderwertigste Qualität vom *Schmelzp.* 50–60°. Besitzt unangenehmen Geruch und schmiert sich beim Verreiben.

Jedenfalls erfordert die Zusammenstellung dieser Qualitäten große Erfahrung, zumal die Produkte aus den einzelnen Gruben nicht von gleichmäßiger Beschaffenheit sind. Mit steigender Nachfrage nach Erdwachs wurde den Konsumenten immer mehr verfälschte Ware geliefert, und erst seit der Handel in die Hände größerer Firmen gekommen ist, kann man über die Reinheit der Ware beruhigt sein. Besonders beliebt war der Zusatz fein pulverisierten Lepgesteins sowie das Einrühren von Wasser. Bei Analysen haben sich bis zu 20% solcher Beimengungen ergeben. Von organischen Fälschungsmitteln wurden verwendet: rohes Erdöl sowie dessen paraffinhaltige Fraktionen und Destillationsrückstände, Paraffinschuppen, Baumharze, minderwertige Erdwachssorten wie Canderball, Petroleumschmand, schließlich Härtungsmittel wie Kolophonium und geringwertiges Carnaubawachs.

Wertbestimmung. Die Wertbestimmung des Erdwachses bezieht sich auf die Ermittlung des Ceresingehalts, des Schmelz- und Erstarrungspunktes, Bestimmung der Konsistenz, des Geruchs und der Farbe, seltener des *spez. Gew.* In seinem Buch über die Ceresinindustrie empfiehlt LACH folgende Methode zur Ceresinbestimmung:

100 g des zu untersuchenden Erdwachses werden in eine mit Glaskthermometer tarierte Porzellanschale eingewogen und langsam auf 120° erhitzt; man gibt 20 Gew.-% rauchender Schwefelsäure zu und steigert die Temperatur auf 190°. Ist die Reduktion der Schwefelsäure zu SO₂ beendet (leicht am Geruch erkennbar), so läßt man etwas erkalten und bestimmt durch Abwägen den durch Verflüchtigung eingetretenen Substanzverlust. Nun trägt man in die Schmelze bei einer Temperatur von 120–130° 10 g 10% gut getrocknetes Entfärbungspulver (schwarzes) ein und verrührt es 10 Minuten lang, entfernt den Brenner und rührt noch so lange, bis ein homogener, fester Brei entstanden ist. Von dieser Masse zieht man 11 g in einem Extraktionsapparat mit Petroläther heiß aus und kann entweder aus dem Rückstand oder dem Extrakt die Ausbeute an Ceresin bestimmen. Die Ausbeute, mit 10 multipliziert, gibt den Prozentgehalt des Erdwachses an.

Die Methode der Schmelzpunkt- und Erstarrungpunktermittlung ist ziemlich primitiv und erfordert große Übung. Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der der Wachsüberzug einer Thermometerkugel schmilzt und abtropft, der Erstarrungspunkt jener, bei welchem ein flüssiger Wachstropfen beim Drehen des Thermometers fest wird und an der Drehung teilnimmt.

Das Aussehen des Wachses beurteilt man nach der Helligkeit; je lichter seine Qualität, umso höher steht es auch im Preis. Nur das durch Extraktion gewonnene Wachs macht hiervon eine Ausnahme, da durch die Lösungskraft der organischen Lösungsmittel mehr Farbstoff aus dem Lep geführt wird. Starker Geruch

läßt auf hohen Gehalt flüchtiger Kohlenwasserstoffe schließen, und demzufolge wird auch das aus solchen Wachsen hergestellte Ceresin keine große Härte besitzen. Die Qualität des Waxes steigt mit seiner Härte, vorausgesetzt, daß nicht durch Verfälschungsmittel abnorme Verhältnisse geschaffen sind. Da die Beurteilung nach angeführten Gesichtspunkten für den Kaufmann völlig genügt, legt man auf die Bestimmung des *spez. Gew.* und anderer Konstanten keinen Wert.

Verwendung. Erdwachs diente früher nur als Leucht- und Schmiermaterial; seit 1862 wurde es zur Destillation auf Paraffin in großem Maßstab ausgebeutet. Diese Verwendung hat heute nur noch geschichtliches Interesse, da die Hauptmenge des Erdwaxes (etwa 80%) jetzt auf Ceresin (s. u.) verarbeitet wird. Das übrige findet Verwendung zur Herstellung von Glanzpapieren, Wachstüchern, Schmier- und Putzcremen: ferner gebraucht man es zum Polieren und Imprägnieren von Hölzern sowie zur Fabrikation von Kabelwachs und ähnlichen Isoliermaterialien.

Die Produktion der galizischen Gruben an reinem Erdwachs ist im Lauf der Zeit enormen Schwankungen unterworfen gewesen; ein Maximum erreichte sie im Jahre 1885, wo etwa 10000 t Wachs verarbeitet wurden. Im Jahre 1910 dagegen sank die Produktion auf ein Minimum von 2500 t; heute dürfte man die Durchschnittsproduktion auf etwa 3000–4000 t schätzen.

Nach BELA LACH sind die Gruben in den oberen Horizonten erschöpft, und der Abbau findet schon in Tiefen unter 300 m statt. Mit der zunehmenden Tiefe wird das Erdwachs immer weicher und paraffinartiger. Im ganzen werden in Boryslaw einschließlich der in Dzwiniaç gewonnenen Mengen, wo die Förderung noch in oberen Horizonten stattfindet, etwa 200–250 t Erdwachs jährlich gewonnen (*Ch. Ztg.* 1913, 573).

Erdwachs wird ferner in Galizien gefunden in Starunia. Die dort produzierte Menge betrug in manchen Jahren 600–700 t (*Petr.* 1907/08, 115). Im Jahre 1908/09 waren 7 Förderschächte im Betrieb, die in manchen Jahren 600–700 t produzierten (*Petr.* 1907/08, 115). Der erste fündige Schacht erzeugte im Jahre 1908 rund 240 t Rohwachs, das an Ort und Stelle ausgeschmolzen wird (*Petr.* 1908/09, 677).

Ceresingewinnung. Ceresin (von Cera, Wachs) ist raffiniertes Erdwachs. Die Reinigung kann entweder 1. durch Behandeln mit *konz.* Schwefelsäure (Säuerungsmethode) oder 2. mittels Entfärbungsmittel erfolgen; auch ist 3. die Asphaltierungsmethode in Gebrauch. Gewöhnlich wird Methode 1 und 2 kombiniert.

1. Säuerungsmethode. Sie besteht darin, daß das Erdwachs mit *konz.* Schwefelsäure erwärmt wird, wobei die Nichtwachsstoffe durch die Säure unter Abscheidung von Kohle oxydiert werden.

Bevor das Erdwachs in die Säurekessel eingetragen wird, empfiehlt es sich, dieses in einem besonderen Behälter vorzuschmelzen, wobei erstens an Zeit und Heizmaterial gespart wird, zweitens die noch massenhaft im Erdwachs vorhandenen Fremdkörper entfernt werden können, die im Säurekessel unliebsame Störungen verursachen können. Will man mit dem Vorschmelzen zugleich eine Gewinnung der leichtflüchtigen Bestandteile des Waxes verbinden, so schließt man den Schmelzkessel durch einen Helm ab, der mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung steht. Dieser Abblaseprozeß kann durch Einleiten von überhitztem Dampf gefördert werden.

Durch eigenes Gefälle oder durch Pumpen wird das Wachs in flüssigem Zustand nach den Säurekesseln (Abb. 296) transportiert, die man durch direkte Feuerung auf eine Temperatur von 120° bringt. Zu dem geschmolzenen Wachs läßt man in feinem Strahl *konz.* Schwefelsäure von 66° B \acute{e} . zulaufen und erhitzt weiter auf 150°, bei welcher Temperatur die energische Wirkung der Säure einsetzt. Die Menge des Säurezusatzes hängt von der beabsichtigten Qualität des Ceresins ab und schwankt zwischen 15 und 40%; doch zieht man es vor, bei Zusätzen von 30% ab den Raffinationsprozeß in 2 Phasen vorzunehmen. Hat das heftige Schäumen des Kesselinhalts nachgelassen, so geht man mit der Erhitzung bis auf 180–190°. Die Grenze von 200° soll keinesfalls überschritten werden. Dabei entweichen massenhaft Dämpfe von schwelliger Säure, die man durch ein Abzugsrohr abfängt und nach Absorptionskammern oder nach dem Kamin leitet. Die Säureraffination ist beendet, wenn die Gasentwicklung vorüber ist, worauf man mit dem „Pulvern“ (der Behandlung mit Entfärbungspulver) beginnen kann, sobald die Temperatur des Kesselinhalts auf etwa 170° gesunken ist. Als Entfärber werden die Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation bevorzugt; zur Verwendung kommen jedesmal 2–10% Pulver, unter Umständen auch noch mehr. Der Pulverungsprozeß dauert etwa 2 Stunden und wird, ebenso wie vorher das Säuren, durch ein maschinell betriebenes Rührwerk wirksam unterstützt.

Die Nichtwachsstoffe, welche im Ceresin nach beendigter Säuerung und Pulverung suspendiert sind, werden durch Filtration entfernt. Diese Filtration erfolgt in 2 Stadien, in die Filterpreßarbeit und in das Reinfiltrieren des abgepreßten Waxes.

Die Preßarbeit kann geschehen durch Druckfilter, hydraulische Pressen oder Filterpressen; letztere haben sich vor den anderen allgemeinen Eingang verschafft. Das Preßgut muß die Filterpresse 2mal passieren. Zuerst wird vorgepreßt; das resultierende Wachs ist jedoch noch ziemlich verun-

reinigt und geht nochmals durch eine meist kleinere Filterpresse, die sog. Reinfilterpresse. Diese 2fache Pressung ist auch bei den anderen Preßverfahren erforderlich, soweit sie noch zur Anwendung gelangen. Die großen Filterpressen haben eine durchschnittliche Filterfläche von etwa 40 qdm pro Platte; deren Anzahl beträgt etwa 18–20. Um ein völlig reines marktfähiges Produkt zu erhalten, muß eine nochmalige Filtration vorgenommen werden. Bei minderwertigen Sorten bringt man auch ein Klärverfahren zur Anwendung, indem man in einem Bottich die Unreinigkeiten durch eine Seifenlösung niederschlägt, die man direkt durch Verseifung von Stearinsäure mit Alkali in dem mit Wachs gefüllten Klärbottich darstellt. Die Hauptmenge des gepreßten Waxes geht jedoch durch sog. Filtertische (Abb. 297), die analog einem Heißwassertrichter aus einer Reihe konischer Blechkästen zusammengesetzt sind, die mit Filterpapier ausgelegt und mittels Dampfschlangen geheizt werden. Ein solcher Tisch hat meistens 10 Trichter, deren jeder etwa 10 kg Filtergut faßt und in der Stunde etwa 40 kg Reinwachs gibt; die stündliche Leistung eines solchen Tisches bezieht sich also auf ca. 400 kg. Geringe Qualitätsfehler können durch eine Nachbehandlung mit 1–2% Entfärbungspulver ausgeglichen werden, was in Kupfergefäßen bei 115–120° geschieht.

2. Entfärbungsmethode. Es ist möglich, das Erdwachs auch durch Behandeln mit Fullererde (Magnesiumhydroxysilicat) in Ceresin überzuführen, wobei man weniger Verlust und größere Ausbeute hat. Doch ist das so erhaltene Produkt, da die weichen Bestandteile nicht wie bei der Behandlung mit Säure zerstört werden, etwas schmierig und auch von strengern Geruch als das mit Säure behandelte Material. Infolgedessen konnte sich das Verfahren nicht einbürgern.

3. Die Asphaltierungsmethode wird bei minderwertigen Erdwachsarten angewendet. Hierbei gibt man bedeutend weniger Schwefelsäure (2–5%) zu und geht mit der Temperatur nicht über 120° hinaus. Während bei den eben unter 1. beschriebenen Verfahren eine Verkohlung der Begleitstoffe des Ceresins eintritt, kommt es hier zu einer bloßen Verteuerung. Der Säureteer trennt sich durch sein spez. Gew. vom Wachs und setzt sich zu Boden. Durch Auskochen mit Wasser erhält man die noch im Teer massenhaft befindliche Schwefelsäure, andererseits das sog. Asphaltwachs, dessen Ceresingehalt man durch Destillation in Paraffin überführt und als solches gewinnt.

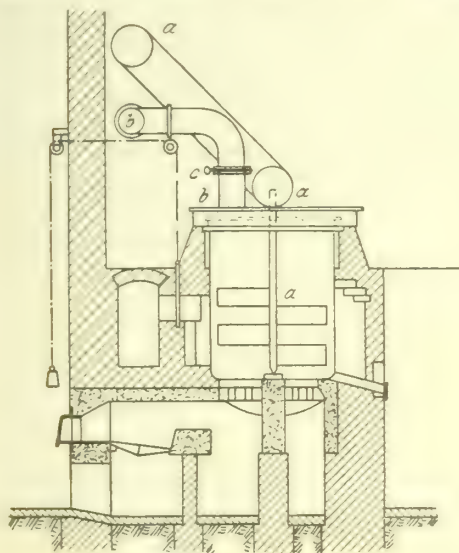


Abb. 296. Säurekessel mit Abzug.
a Rührwerk; b Abzug; c Drosselklappe.

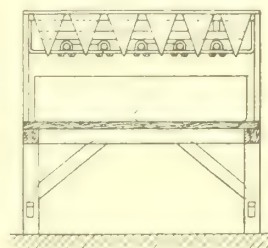


Abb. 297. Filtertisch.

Einen wichtigen Abschluß findet der Werdegang des Ceresins im Vergießen. Dieses darf nicht ohne weiteres im heißen Zustand geschehen, da das Produkt dadurch ein transparentes Aussehen erhält und durch den stattfindenden Krystallisationsvorgang dem Paraffin ähnlich wird. Durch Umschöpfen und ausgiebiges Rühren von Hand oder durch maschinell betriebene Rührvorrichtungen in besonderen Rührbottichen wird die Masse so schnell abgekühlt, daß sie keine Zeit hat zu krystallisieren und sich in amorpher Form ausscheidet. Durch die körnige Beschaffenheit der Masse wird eine Reflektion der Lichtstrahlen und dadurch das opake Aussehen verursacht, das dem Ceresin die wachsähnliche Beschaffenheit verleiht. Bevor der erkaltete Ceresinbrei völlig erstarrt, wird er in emaillierte oder verzinnnte Blechformen vergossen. Zur Beschleunigung des Abkühlens stellt man diese Form in Bassins, welche durch Kühlwasser gespeist werden; die nunmehr aus den Formen gelösten Ceresinkuchen, deren Gewicht zwischen 4 und 10 kg schwankt, sind dann versandfertig und werden zu diesem Zweck in blaues Papier eingeschlagen; weniger gute Qualitäten verpackt man einfach in Säcke.

Die Preßrückstände aus den Filterpressen sowie die Rückstände der Filtertische wurden früher einfach weggeworfen, obwohl sie nicht weniger als 50%

Ceresin enthalten! M. MATSCHEKO war der erste, der mit kaufmännischem Blick die Tragweite des Gedankens erfaßte, durch einen geeigneten Prozeß die enormen Ceresinverluste zu umgehen. Stellte sich das anfangs von ihm angeregte Destillationsverfahren als wenig lukrativ heraus, so brachte er dafür die gesamte Ceresinindustrie durch Anwendung des Extraktionsverfahrens zu einem riesenhaften Aufschwung. Als Lösungsmittel benutzte er zunächst nur Benzin; doch hat sich in neuester Zeit eine große Anzahl Extraktionsmittel Eingang verschafft, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und — als besonders bevorzugt — Trichloräthylen. An Konstruktionen für Extraktionsapparate hat es nicht gefehlt, und gerade in der Ceresinindustrie sind mannigfache Systeme im Gebrauch. Die weitaus größte Verbreitung hat die Konstruktion von MERZ gefunden, die sich durch einfache und übersichtliche Form auszeichnet, wenig Platz beansprucht und nicht allzu teuer ist. Eine ähnliche Einrichtung weist der Apparat von WEGELIN und HÜBNER auf, bei dem Destillator und Extraktor voneinander getrennt sind. Diese Konstruktion hat auch den Vorteil, sich zu Batterien vereinigen zu lassen, und kommt dadurch bei Großbetrieben billiger zu stehen (vgl. Extraktion). Bevor man die Preßrückstände in den Extraktor einbringt, muß man sie durch ein aufsaugendes Mittel wie etwa Sägespäne auflockern, was sofort geschieht, wenn die Preßkohle, noch warm, aus den Filterpressen entfernt wird. Nur durch diesen Kunstgriff gelingt es, eine rasche und vollständige Extraktion herbeizuführen. Die Extraktionsrückstände werden als lästig fortgeworfen, und man hat trotz mancherlei Versuche noch keine rechte Verwendung dafür gefunden. LACH berichtet von beachtenswerten Erfolgen bei Weinstockdüngung.

Nach BELA LACH eignet sich zur Bleiche des Ceresins anstatt der schwarzen Entfärbungspulver sehr gut Frankonit und Tonsil (Moosburger Tonerde), die noch vor anderen mineralischen Entfärbungsmitteln den Vorzug haben, daß sie vor dem Gebrauch nicht geröstet zu werden brauchen. Die Extraktion der Preßrückstände ist bei Verwendung der mineralischen Entfärbungsmittel jedoch etwas schwieriger, was man durch Zusatz einer größeren Menge von Sägespänen beim Extrahieren ausgleichen kann (*Ch. Ztg.* 1913, 573).

Für gewisse Zwecke schönt man das Ceresin, sei es, daß man es färbt oder parfümiert. Letzteres allerdings wohl nur in der Absicht, das Ceresin als Surrogat für Bienenwachs verkaufen zu können. Als Farbstoffe kommen fast alle fettlöslichen Teerfarbstoffe in Betracht, ebenso manche vegetabilischen Extraktstoffe, wie Curcuma, Orlean, Paprikapulver, Gummigutti.

Um Ceresin zu härten oder um es durch größere Billigkeit marktfähiger zu machen, wird es meistens mit sog. Hilfsstoffen versetzt. Als solche kommen vornehmlich in Betracht: Paraffin, Montanwachs und Japanwachs, schließlich auch das ziemlich teure Carnaubawachs. Sehr häufig ist die Verschneidung des Ceresins mit Paraffin, da Paraffin 4–5mal billiger ist als reines Ceresin und die Verfälschung für den Laien nicht leicht zu entdecken ist.

Ceresinartige Stoffe. Hier sei noch auf die Versuche hingewiesen, um aus Petroleumrückständen harte, erdwachsähnliche Massen zu gewinnen, die sich auf weiße, ceresinartige Körper raffinieren lassen. Nach dem Verfahren von TANNF und OBERLÄNDER (*D. R. P.* 226136 und 227334) wird das Ausgangsmaterial mit der gleichen Menge 5–10% iger Lösung von Eisessig in Benzin versetzt und abgekühlt. Die sich dabei abscheidenden festen Kohlenwasserstoffe werden abgepreßt (*Z. angew. Ch.* 1910, 2346). Die gleichen Autoren suchten denselben Zweck dadurch zu erreichen, daß sie Rückstände von paraffinreichen Erdölen mit der halben bis gleichen Menge

Tetrachlorkohlenstoff versetzen (*D. R. P.* 236050), wobei sich die amorphen Kohlenwasserstoffe abscheiden sollen (*Z. angew. Ch.* 1911, 1452, 2182).

Untersuchung. CHERCHEFFSKY benutzt bei der Analyse von Gemischen von Paraffin und Ceresin hauptsächlich die Feststellung physikalischer Konstanten, wie Löslichkeit, kritische Lösungstemperatur, Trübungspunkt und Brechungsindex (*Z. angew. Ch.* 1911, 2031; 1912, 1033). Nach einem Verfahren von GRAEFE ist es möglich, Paraffin von Erdwachs dadurch zu trennen, daß man das zu prüfende Material in Schwefelkohlenstoff löst und unter gewissen Bedingungen mit einer Mischung von Äther und Alkohol fällt (*Ch. Ztg.* 1903, Nr. 22). Das Verfahren ist dann später von MARKUSSON und SCHLÜTER zu einem quantitativen ausgebaut worden (*Ch. Ztg.* 1907, 348).

Verwendung. Über die Verwendung des Ceresins ist dasselbe zu sagen, was schon über die Verwertung des Erdwachses selbst ausgeführt ist; doch durch die Veredlung dieses Produkts hat sich natürlich auch die Verwendungsmöglichkeit bedeutend erweitert. Es ist da zu nennen die Herstellung von Kerzen (deren Ceresin-gehalt allerdings oft durch Paraffin oder Stearin stark zurückgedrängt ist), Ledercreme, Polierpasten, Kunstvaseline; ferner findet es Verwendung als Imprägnier- und Konservierungsmittel, als Matrizenmaterial in der Galvanoplastik. So sollen nach *D. R. P.* 162283 Druckformen aus einer Masse von Harz, Erdwachs und Schwefel erhalten werden. Ferner dient das raffinierte Erdwachs als Surrogat für wertvollere Wachsorten, wie Carnauba- und Bienenwachs.

Statistisches. Ausfuhr von Roherdwachs und Ceresin aus Österreich 1912/13.

Ozokerit, roh.

Der Wert der Ausfuhr betrug 1912 3787200 K, 1913 3411750 K
(1 dz = 150 K), ihre Gesamtmenge 25248 dz bzw. 22745 dz. Hiervon gingen nach:

	1912 dz	1913 dz
Deutschland	19347	14196
Frankreich	971	830
Großbritannien	597	872
Europäisches Rußland	1564	1944
Schweiz	244	330
Vereinigte Staaten von Amerika	144	3158

Ceresin.

Der Wert der Ausfuhr betrug 1912 2910400 K, 1913 2634830 K
(1 dz = 150 K), ihre Gesamtmenge 17120 dz bzw. 15499 dz. Hiervon gingen nach:

	1912 dz	1913 dz
Belgien	2218	389
Deutschland	2571	2846
Frankreich	598	1905
Großbritannien	2669	573
Italien	1669	951
Europäisches Rußland	636	1493
Schweiz	803	668
Serbien	311	203
Spanien	910	584
Britisch-Indien	240	475
Vereinigte Staaten von Amerika	989	1028

Literatur: J. MUCK, Der Erdwachsba in Boryslaw. Berlin 1903. - BERLINERBLAU, Das Erdwachs. Braunschweig 1907. - GREGORIUS, Erdwachs, Ceresin, Paraffin und Montanwachs, deren Darstellung und Verwendung. Wien und Leipzig 1908. - B. LACH, Die Ceresinfabrikation. Halle 1911. Graefe.

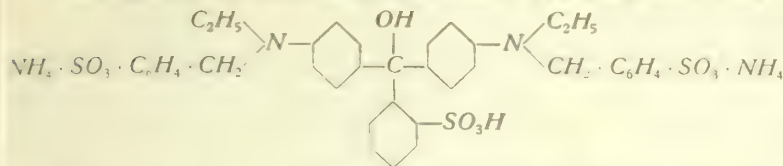
Erepton (*M. L. B.*). Nach ABDERHALDEN hergestelltes Gemisch von Aminosäuren, erhalten durch nacheinanderfolgende Behandlung von fettfreiem Fleisch mit Pepsinsalzsäure, Pankreassaft (Trypsin) und Darmpreßsaft (Erepsin). Bräunliches, hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser. Mit Malzextrakt gemischt, in 10% iger wässriger Lösung zu Nährklysmen empfohlen (1911). Zernik.

Erg ist die Einheit der Arbeit im absoluten Maßsystem (s. Bd. I, 559). K. Arndt.

Erioechtviolett BMS, 1912, und RMS, 1913, haben ähnliche Eigenschaften wie das vorige.

Erioflavin 3G und R *konz.*, 1914.

Erioglaucin A, B, G, BB, JJ, RB extra, P, V, *supra* X *konz.*, 1896 von SANDMEYER erfundener



Triphenylmethanfarbstoff. Die Marke A entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd-o-sulfosäure mit Äthylbenzyl-anilinsulfosäure, Oxydation der Leukoverbindung und Umwandlung in das

säure Ammoniumsalz. *D. R. P.* 89397 (*Friedländer* 4, 184). Dunkelblaues, bronzegläzendes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, gibt ein alkaliechtes, aber lichtempfindliches, lebhaftes und schwefelechtes Blau auf Wolle und Seide. Eriochlorin ist die Marke A, gemischt mit Gelb und Violett.

Eriogrenadin, bordeauxfarbener Azofarbstoff.

Eriogrün extra, 1899 von HERMANN erfundener Triphenylmethanfarbstoff. *D. R. P.* 108129, 110586, 111506, 109920 (*Friedländer* 5, 190, 199, 198, 8, 195). Licht- und chrombeständig, wasch- und schwefelecht und gut egalisierend.

Eriomarineblau CY und SBS, 1912, vorzüglich egalisierend, besonders für Damenkonfektion, gut licht-, alkali-, dekatur- und reib- sowie sehr schweißecht.

Eriophloxin 2B, 6B und 2G, 1911, gut egalisierende und lichtechte Rot. Die Marke SW, 1912, färbt Effektfäden aus Baumwolle, Kunstseide und Seide nicht an; sie ist wasser-, dekatur- und schweißecht und mit Hydrosulfit weiß ätzbar. Durch Nachbehandlung mit Chromkali entsteht ein ziemlich walkechtes Blau, mit Fluorchrom ein ziemlich walkechtes Violett.

Eriorubin G, R, 2R *konz.*, 1907, gut egalisierende rote Azofarbstoffe. Die Marke B *supra*, 1914, ist billig und lebhaft.

Eriolidgelb R, 1912, nicht metallempfindlich, sehr licht-, alkali-, bügel-, reib-, schweiß- und schwefelecht; mit Hydrosulfit ätzbar; Baumwoll-effekte werden nicht angefärbt.

Erioviolett B und RL, 1910.

Erioviridin B ist gleich Benzylgrün B (*Ciba*) (Bd. II, 393).

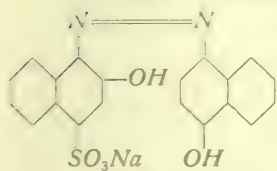
Ristenpart.

Eriochrom-Farbstoffe (*Geigy*) sind Beizenfarbstoffe, deren direkte Färbung auf Wolle durch Nachchromieren echter wird; sie sind also Chromentwicklungs-farbstoffe. Hierhin gehören:

Eriochromazurol B, 1906 von CONZETTI durch Kondensation eines o-halogenierten Benzaldehyds mit o-Kresotinsäure und Oxydation des entstandenen Leukokörpers erhaltener Triphenylmethanfarbstoff. *D. R. P.* 198909 und 199943 (*Friedländer* 9, 201, 204). Braunes Pulver, in Wasser braungelb, in Alkohol schwerer löslich. Die gut egalisierende bordeauxrote Färbung auf Wolle geht durch Nachchromen in ein walk-, säure-, schwefel- und pottingechtes reines Blau über.

Eriochromblau S, SB, SR, 1909.

Eriochromblauschwarz, 1904 von SANDMEYER und HAGENBACH erfunden, Azofarbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und α -Naphthol. *D. R. P.* 181326 (*Friedländer* 8, 666). Bräunlich schwarzes Pulver, in heißem Wasser schwarzviolett, in Alkohol kirschrot löslich. Die direkte dunkelbraunviolette Färbung geht beim Nachchromen in ein echtes Blauschwarz über.



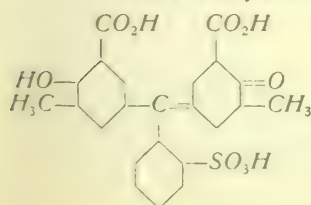
Die Marke R entspricht Anthracenblauschwarz BE (Bd. I, 465).

Eriochrombordeaux G, 1908, auch nach dem Chromatverfahren zu färben, und B, 1911.

Eriochrombraun R, 1907, DE, 1908 und V, 1914; Eriochromtiefbraun, 1908, lassen sich auch nach dem Chromatverfahren färben.

Eriochromcyanin R, 1906 von CONZETTI erfundener Triphenylmethanfarbstoff.

Er entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd-o-sulfosäure mit o-Kresotinsäure und Oxydation des Leukokörpers. *D. R. P.* 189938 (*Friedländer* 9, 200). Ziegelrotes Pulver, in Wasser rot, in Alkohol orangegelb löslich, färbt Wolle direkt rot, beim Nachchromen alkaliecht violettblau; auch im Kattundruck mit Chromsalzen verwendet.



Eriochromflavin R *konz.*, 1913.

Eriochromgelb G, 3G, 1904; 6G und G *konz.*, 1911; S, 1908.

Eriochromgeranol R, 1914.

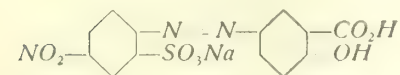
Eriochromgrün L und M, 1908, die Marke L besonders lichtecht und gut egalisierend.

Eriochromindigo B und R, 1909, verhältnismäßig billig, sehr walk- und pottingecht.

Eriochromolive G, 1906, läßt Baumwolleffekte weiß.

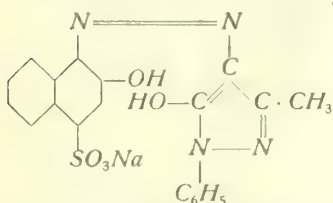
Eriochromphosphin R und RR, 1909, von RICHARD erfundener Azofarbstoff aus p-Nitranilin-o-sulfosäure und Salicylsäure. *D. R. P.*

226242 (*Friedländer* 10, 836). Orangefarbenes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Die sehr gut egalisierende direkte gelborange Färbung wird beim Nachchromen rotorange; walk-, licht- und pottingecht.



Eriochromrot AW, 1909; gut geeignet zum Nuancieren.

Die Marke B ist der 1904 von HAGENBACH erfundene Azofarbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Braunrotes Pulver, dessen direkte Färbung rötlich braungelb, während die nachgechromte karmoisinrot ist.



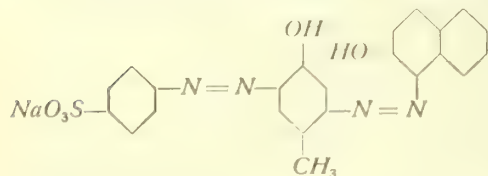
Die Marke G, 1912, läßt sich sowohl auf Ansud, als auch unter Nachbehandlung mit Kaliumbichromat oder Fluorchrom sowie nach dem Chromatverfahren färben. Die Marke PE, 1913, egalisiert vorzüglich.

Eriochromschwarz A und T, 1904 von HAGENBACH entdeckte Azofarbstoffe aus Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfosäure und β - bzw. α -Naphthol. *D. R. P.* 169683 (*Friedländer* 8, 673). Bräunlichschwarze, schwach metallglänzende Pulver. Die Marke A färbt ein Dunkelrotbraun, das nachgechromt tiefschwarz wird, die Marke T ein rötliches Schwarz, das nachgechromt blauschwarz wird.

Die Marke E, 1910, läßt sich auch nach dem Chromatverfahren färben; sie läßt Baumwolleffekte ganz, seidene fast weiß.

Die Marken P *konz.* und PB, 1908, haben einen dem Blauholzschwarz ähnlichen Ton und sind licht-, walk- und pottingecht.

Eriochromverdon A, von RICHARD 1907 erfundener Disazofarbstoff aus Sulfanilsäure, m-Amino-p-kresol und β -Naphthol. *D. R. P.* 201377, 224024, 227197 (*Friedländer* 9, 351; 10, 844, 846). Bronzeglänzendes, schwarzes Pulver, dessen direkte bordeauxrote Färbung beim Nachchromen in Blaugrün übergeht; läßt sich auch nach dem Chromat-



verfahren färben.

Die Marke S, 1913, läßt sich in nicht entkalktem Wasser färben und ist, nach der Chromatmethode gefärbt, nicht metallempfindlich.

Eriochromviolett B, 2BL, 1910, 3B, 4B, 1908. Die Marke 3B läßt sich auch nach dem Chromatverfahren färben.

Ristenpart.

Eriochromal-Farbstoffe (*Geigy*), 1913, sind gut egalisierende, vorzüglich licht-, walk- und dekaturechte Chromierungsfarbstoffe, die wie die Chromatfarbstoffe (*Cassella*) unter direktem Zusatz von Chromkali zu Beginn gefärbt werden können. Im Handel sind:

Eriochromalbraun EB, kann auf Chromsud sowie nachchromiert gefärbt werden. Auch für Vigoureuxdruck.

Eriochromalgrau 5 G, läßt Baumwolleffekte rein weiß.

Ristenpart.

Erucasäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$, krystallisiert in Nadeln aus Alkohol. *Schmelzp.* 34° ; *Kp*₀ 179° ; *Kp*₁₀ $254,5^\circ$; *D*₄²⁵ 0,8602. Erucasäure bildet als Glycerid den Hauptbestandteil des Rüböls, aus dem sie leicht durch Verseifung gewonnen werden kann; sie findet sich ferner im fetten Öl des weißen und schwarzen Senfsamens, des Samens von *Tropaeolum majus*, des Dorschleberöls etc. Sie ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Sajodin, Sabromin, Lipojodin und Elarson (s. Behensäure, Bd. II, 205 und Behenolsäure, Bd. II, 204).

G. Cohn

Ervasin (GOEDECKE & CO., Leipzig), Acetyl-p-kresotinsäure, Prismen vom $\text{O} \cdot \text{COCH}_3$, *Schmelzp.* $141-142^\circ$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Das Calciumsalz — Ervasin-Calcium — krystallisiert mit $2\text{H}_2\text{O}$ und löst sich in 12 T. Wasser. Das Handelspräparat soll 96–98% der reinen Verbindung enthalten. 1912 überflüssigerweise an Stelle der Acetylsalicylsäure bzw. deren Salze eingeführt.

Zernik.

Erweco-Alizarin-Säurefarbstoffe sind Beizenfarbstoffe von R. WEDEKIND & CO., Ürdingen, für Wolle. Im Handel sind:

Erweco-Alizarinsäureblau R, 1908 von ILJINSKY erfundener Anthrachinonfarbstoff, wird durch Kondensation von Dinitroanthraflavindisulfosäure mit Anilin und Sulfurierung des Kondensationsprodukts erhalten. *D. R. P.* 235776 (*Friedländer* 10, 612). Dunkelblaues Pulver, in Wasser violett, in Alkohol nicht löslich; die direkte violettrote Färbung wird durch Nachchromen tiefblau.

Erweco-Alizarinsäurerot S, 1903 zuerst durch Sulfurieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber zu einem Gemenge von Alizarin-3,5- und -3,8-disulfosäure und Hydrolyse mittels 60grädiger Schwefelsäure zu Alizarin-5- und -8-monosulfosäure erhaltenes Gemisch, das in die Natriumsalze übergeführt wird. *D. R. P.* 205965 und 210863 (*Friedländer* 9, 647, 687 und 688). Krystallinisches Pulver, in Wasser gelbrot, in Alkohol nicht löslich. Färbt alaunierte oder gechromte Wolle bordeaux; wird durch Alkalien blauer.

Ristenpart.

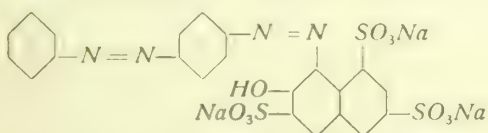
Erystypticum „Roche“ (HOFFMANN-LA ROCHE & CO., Basel) ist eine Kombination von synthetischem Hydrastinin „Roche“, Hydrastisfluidextrakt und Secacornin „Roche“ und vereinigt die Wirkungen von Hydrastis und Mutterkorn. Als Vorzüge werden seine konstante Zusammensetzung und der relativ billige Preis gerühmt (1912).

Zernik.

Erythren s. Kautschuk, synthetischer.

Erythrin 7B und 2R (BASF) entsprechen Croceinscharlach 8B bzw. 3B (Bd. III, 590).

Die Marke P ist der 1881 von LIMPACH erfundene saure Disazofarbstoff aus



Aminoazobenzol und β -Naphtholtrisulfosäure. *D. R. P.* 22038 (*Friedländer* 1, 386). Braunes Pulver, in Wasser kirschrot löslich, in Alkohol unlöslich, färbt Wolle und Seide in saurem

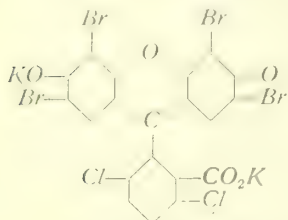
Bad bläulich rot, ist ziemlich reib- und dekaturecht und färbt Baumwolle kaum an.

Ristenpart.

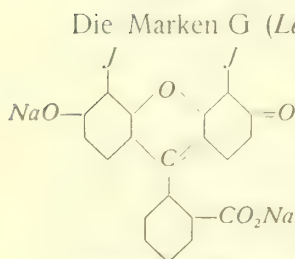
Erythroltetranitrat, Erythrolnitrat, der Salpetersäureester des Erythrits, $C_4H_6(NO_3)_4$, aus letzterem durch Nitrieren gewonnen; farblose Krystallblättchen vom Schmelz.p. 61°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Explosibel wie Nitroglycerin; analog diesem bei Asthma und Herzbeschwerden in Dosen von 0,03–0,06 mehrmals täglich gelegentlich verordnet. .

Zernik.

Erythrosin bläulich (M. L. B.), extra bläulich (BASF, Durand, Jäger, t. Meer), B (Agfa, Cassella, Ciba, Jäger), D (Cassella), J extra, JNV, W extra (Monnet) sind gleich Eosin J (BASF).



Die Marke BB (Agfa, Jäger) ist ein 1875 von NÖLTING entdeckter saurer Pyroninfarbstoff, der durch Bromieren von Dichlorfluorescein erhalten wird. Braungelbes Pulver, in Wasser mit kirschroter Farbe und grünlichgelber Fluoreszenz löslich. Die sehr schwer egalisierende und lichtunechte Färbung auf Wolle fluoresciert nicht. Baumwolle wird nicht angefärbt.



Die Marken G (Leonhardt), gelblich (Cassella), extra gelb N (M. L. B.), extra gelblich (BASF), R (Ciba), sind ein von NÖLTING 1875

erfundener saurer Pyroninfarbstoff, der durch Jodieren von Fluorescein mit Jod und Jodsäure oder Chlorjod und Alkali erhalten wird. Gelbbraunes Pulver, in Wasser kirschrot ohne Fluoreszenz löslich. Die Färbeeigenschaften entsprechen denen der vorigen Marken.

Ristenpart.

Escalin (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg), Tabletten aus je 2,5 g feingepulvertem Aluminium, 1,5 g Glycerin und 1 g Wasser. Aufgeschwemmt in Wasser als schorfbildendes Mittel gegen Magen- und Darmblutungen empfohlen (1907). Vgl. Epithol.

Zernik.

Eseridin s. Physostigmin.

Esparto s. Strohzeilstoff.

Essig ist ein saures Würz- und Konservierungsmittel, welches als wesentlichen Bestandteil Essigsäure enthält, gewonnen durch die sog. Essiggärung aus alkoholischen Flüssigkeiten oder durch Verdünnen von gereinigter Essigsäure oder Essigessenz auf einen Gehalt von mindestens 3,5 g in 100 cm. Diese Definition der deutschen Holzessigfabrikanten wird von O. N. WITT (*Ch. Ind.* 32, 196 [1909]) und KNOFVENAGEL (*Ch. Ind.* 36, 629 [1913]) unterstützt und begründet. Sie entspricht auch der Fassung des Deutschen Nahrungsmittelbuches (1909). Gegen diese Definition sind z. B. H. WITTE (*Z. öff. Ch.* 15, 181 [1909]; 18, 472 [1912]) sowie ein Entwurf des Kaiserlichen Gesundheitsamtes (*Ch. Ind.* 35, 709 [1912]), welche die Bezeichnung „Essig“ ausschließlich dem Gärungsprodukt zusprechen wollen (s. S. 756).

„Weinessig“ darf natürlich nur aus Wein, „Gärungseisig“ nur aus alkoholischen Flüssigkeiten dargestellt sein. Enthalten diese alkoholischen Flüssigkeiten Extraktbestandteile, so enthält der daraus dargestellte Essig selbstverständlich auch Extraktbestandteile (Kohlenhydrate, Eiweißstoffe und Salze).

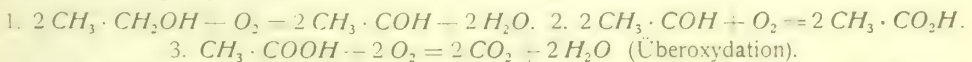
Geschichtliches. Im ganzen Altertum, wohl auch noch im frühesten Mittelalter wurde der Essig (in erster Linie Weinessig) noch nicht in besonderen Betrieben fabrikmäßig hergestellt, sondern in den Haushaltungen selbst gewonnen, indem man einfach Wein oder andere alkoholische Flüssigkeiten bei warmer Temperatur unter Zutritt der Luft in Gefäßen aufstellte und der Sauerung überließ. Allmählich begann die Entwicklung einer besonderen Industrie: So stand schon Ende des 14. Jahrhunderts die Zunft der Essigsieder in Frankreich in Blüte. In Deutschland wurde Bier- und Weinessig ausschließlich nach dem alten langsamen Verfahren mit ruhenden Maischen erzeugt. In Hessen wurden z. B. die Essigbrauer bereits 1553 mit einer Malzsteuer belegt. Erst später kam das sog. BOERHAAVE-Verfahren, ein Vorgänger des Schnellseisigverfahrens, aus Holland zu uns. Der Chemiker GLAUBER

berichtet darüber im Jahre 1654; diese holländische Methode wurde von dem holländischen Arzt und Naturwissenschaftler BOERHAAVE (1668–1738) eingehend beschrieben und später irrtümlich nach ihm benannt. Im 18. Jahrhundert tauchte der Branntweinessig auf, der ursprünglich gleichfalls nur nach dem alten Verfahren, später jedoch fast ausschließlich nach dem Schnellessigverfahren fabriziert wurde. Die Erfindung des Schnellessigbildners fällt in die Jahre 1815–1826. JOSEPH SEBASTIAN SCHÜZENBACH kann die Priorität dieser Erfindung in Anspruch nehmen, die für die gesamte deutsche Essigindustrie im Laufe der Zeit von größter Bedeutung geworden ist, wenngleich sich auch andere Fachleute und Zeitgenossen SCHÜZENBACHS wie WAGTMANN (1832), J. HAMS (1824), ferner LEUX, Nürnberg, KASTNER, Halle, und HERMBSTÄDT Verdienste um die technische Verbesserung des Schnellessigbildners erworben haben.

Die wissenschaftlichen Anschauungen über das Wesen der Essiggärung und über ihre biologischen sowie die chemischen Verhältnisse waren bis zum Ende des 17. Jahrhunderts dunkel und verschwommen. Relativ vernünftige Auffassungen finden sich in den Schriften BOERHAAVES, der bereits die engen Beziehungen zwischen den „Blumen“ des Essigs und der Sauerung des Weines vermutete und den Einfluß der Luft richtig erkannte. Der Abbé ROZIER (1786) bewies mit Hilfe einer luftgefüllten Schweinsblase, die er an ein gärendes Essigfaß hermetisch anschloß, daß in der Tat Luft bei der Essiggärung verbraucht wurde. LAVOISIER stellte 1793 als erster die Theorie auf, daß der Sauerstoffgehalt der Luft das wirksame Agens der Sauerung des Weines sei. DÖBEREINER unternahm im Jahre 1822 quantitative Untersuchungen über die rein chemische Seite der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure mit Hilfe von Platinmohr, nachdem DAVY schon 1821 die Eigenschaft des letzteren, die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure zu bewirken, entdeckt hatte. Von DÖBEREINER stammt die erste Oxydationsgleichung.

Über die Rolle der Essighaut und ihre Beziehung zur sauren Gärung hatten die Forscher zu Anfang des 19. Jahrhunderts irrige Auffassungen. Das Verdienst, die Essigbildung aus alkoholhaltigen organischen Flüssigkeiten zuerst als eine Wirkung der lebenden Zelle, der „*Ulvina aceti*“ richtig erkannt zu haben, gebührt unstreitig dem Botaniker FRIEDRICH TRAUGOTT KÜTZING (1837); doch dauerte es noch geraume Zeit, bis sich diese neuartige Auffassung vom biologischen Wesen der Essiggärung in der wissenschaftlichen Welt Bahn brach. Die chemische Wissenschaft der damaligen Zeit stand zu sehr unter dem Einfluß der starren Auffassungen von LIEBIG und BERZELIUS, welche beide die Essiggärung als einen Lebensprozeß nicht anerkannten, sondern die Entstehung der Essigsäure aus Alkohol für eine Folgeerscheinung des Plasmazerfalls der toten organischen Materie hielten, die als Katalysator nach Art des Platinschwarzes in den Essigbildnern wirken sollte. Es bedurfte erst der geschickten experimentellen Beweise eines PASTEUR (*Études sur le vinaigre*, Paris 1868), um den Kampf der Biologen und Chemiker zugunsten der ersten und der vitalistischen Theorie zu entscheiden. PASTEUR bewies, daß in pasteurisierten Flüssigkeiten auch bei Gegenwart von Luft und eiweißhaltiger Materie an und für sich keinerlei Essiggärung eintrat, daß dieselbe jedoch sofort einsetzte, sobald man eine Spur der „*Mycoderma aceti*“ auf die sterile Flüssigkeit einimpfte.

Es folgt nunmehr eine Periode, die sich hauptsächlich mit der Biologie der Essiggärung beschäftigte. Seitdem W. v. KNIEREM und ADOLF MAYER 1873 die Bakteriennatur der Essigorganismen erkannt hatten, WURM 1880 mehrere Essigbakterienrassen aufgefunden und E. CHR. HANSEN als erster 3 Essigbakterien (*Bacterium aceti*, *Bacterium Pasteurianum*, *Bacterium Kützingianum*) in wirklicher Reinzucht isoliert und beschrieben hatte, haben sich später noch eine ganze Reihe von Forschern mit der Morphologie, Biologie und Systematik der Essigbakterien beschäftigt, so BROWN, welcher 1886 das *Bacterium xylinum* (Schleimessigbakterie) fand, sowie A. ZEIDLER, F. LAFAR, W. SEIFERT, F. ROTHENBACH, W. HENNEBERG, W. BEIJERINCK (1892–1900) und HOYER (1898). W. HENNEBERG hat in den Jahren 1897–1906 eingehend über Essigbakterien gearbeitet und eine Reihe neuer Schnellessig-, Bieressig- und Weinessigbakterien entdeckt, beschrieben und benannt (vgl. Mykologie, techn.). Die Arbeiten BEIJERINCKS und HOYERS erstrecken sich hauptsächlich auf das physiologische Gebiet der Essiggärung. Aus neuerer Zeit (1909) stammen Veröffentlichungen von PEROLD über Weinessigbakterien und von OSTERWALDER über Milchsäurebildung durch Essigbakterien. Im Jahre 1903 haben E. BUCHNER und J. MEISENHEIMER (*B.* 36, 634 [1903]) die Alkoholoxydase der Essigbakterien entdeckt, welche in der abgetöteten Bakterienzelle noch nachwirkt und kleine Mengen von Alkohol zu oxydieren vermag. Die physiologisch-chemische Forschung über das Wesen der Essiggärung hat durch diese Beobachtung einen wertvollen Impuls empfangen; wenn auch die Resultate der Versuche vollkommen eindeutig sind, so haben diese doch bisher zu weiteren positiven Erfolgen nicht geführt. Die wahre Gärungsgleichung, die den Oxydationsverlauf in der lebenden Zelle kennzeichnen würde, ist auch heute noch vollkommen unbekannt. Es wird bisher immer noch mit den alten Gleichungen gearbeitet:



An diesen Gleichungen ändert auch die WIELANDsche Theorie der Essiggärung (*B.* 46, 3864 [1913]) nichts, die, durch einige positive experimentelle Beobachtungen gestützt, mit einem hypothetischen Wasserstoffacceptor arbeitet und die Essiggärung als einen Dehydrierungsprozeß ansieht. WIELAND fand, daß sich Alkohol in Essigsäure umwandeln läßt, ohne Gegenwart von Sauerstoff mit Hilfe von Methylenblau oder Chinon, welche beiden Stoffe dabei in ihre Leukoverbindungen übergeführt werden. Die hypothetische Alkoholdehydrase soll dem Alkohol und dem in Hydratform als Zwischenprodukt angenommenen Acetaldehyd Wasserstoff entziehen, der dann mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft als Wasserstoffacceptor entfernt wird, während nach der bisher üblichen Auffassung die Alkoholoxydase den Sauerstoff in peroxydartiger Bindung aktiviert und so die Oxydation beschleunigt. Die Experimente sind nicht ganz beweisend, da ja der Prozeß in der lebenden Zelle unter natürlichen Bedingungen ganz anders verlaufen kann als bei Gegenwart von Methylenblau und Chinon.

Verfahren der Essiggewinnung. Für die Gewinnung von Essig nach der biologischen Methode kommt hauptsächlich: 1. das Schnellessig-Verfahren, 2. das Orleans-Verfahren, 3. das PASTEUR-Verfahren, 4. das BÖERHAAVE-Verfahren, 5. das Drehbildner-Verfahren nach MICHAELIS in Betracht.

Nach dem zweiten und dritten Verfahren werden die in Ruhe befindlichen Maischen in Kufen oder Fässern ohne Füllstoffe versäuert, wobei sich die Essigbakterien in Form von Decken ansiedeln. Bei den übrigen Verfahren werden dagegen die Maischen über Bildner, die mit Holzspänen gefüllt sind, gegossen; die Maischen sind in Bewegung und die Bakterien siedeln sich lose an den Spänen an.

Rohmaterialien. Für die Herstellung der Maischen werden benötigt: a) Alkohol; b) Wasser; c) Nährstoffe.

a) *Alkohol.* Der Äthylalkohol wird entweder in reiner destillierter Form oder als Bestandteil der vergorenen Flüssigkeiten direkt verwendet.

Der größte Teil des in Deutschland erzeugten Essigs ist Spritessig; zu seiner Gewinnung dient Rohsprit (Kartoffel-, Mais- und Melassesprit), der bei einem Alkoholgehalt von 85–95 % noch eine Reihe von Nebenbestandteilen, vor allem Fuselöle und Acetaldehyd enthält, oder Primasprit. (Über Zusammensetzung vgl. Äthylalkohol, Bd. I, 636.) Essig aus letzterem ist von besonders reinem Geschmack, während das aus Rohsprit erzeugte Produkt einen typischen Charakter hat, der von der Oxydation höherer Alkohole und Veresterung der entstandenen Säuren während und nach der Essiggärung herrührt.

Die Nebenbestandteile des Rohspiritus üben im allgemeinen keinen schädlichen Einfluß auf den Oxydationsprozeß bzw. auf die Bakterienentwicklung aus, wenn sie in normal geringen Mengen zugegen sind. Die Erfahrung in der Praxis lehrt allerdings, daß Akklimatisation auch hier, wie bei allen Lebensvorgängen, eine gewisse Rolle spielt, und daß zuweilen Störungen, wenn auch vorübergehender Natur, eintreten können beim Übergang zu einer geringerwertigen Spiritussorte.

Zur Bereitung der sog. Qualitätssessige, wie Weinessig, Rosinenssig, Bier- und Malzessig, Getreide- und Kartoffellessig, Apfelessig, Fruchtessig, Honigessig etc. dienen die entsprechenden alkoholhaltigen, vergorenen Flüssigkeiten, wie Wein, vergorene Rosinenauszüge, Bier, Malzwein, vergorene Getreide- und Kartoffelmaischen, Apfelwein, vergorene Fruchtsäfte (Himbeer-, Erdbeersaft), vergorener Honig u. s. w. Diese Rohmaterialien sollen zum Zweck der Klärung gut abgelagert sein; die Lagerung erfolgt, um eine bessere Haltbarkeit der lagernden Säfte zu sichern, in spundvollen Fässern und zweckmäßig unter Zusatz eines kleinen Anteils des fertigen Essigs.

Nach den vom Kaiserlichen Gesundheitsamt entworfenen „Festsetzungen über Essig“ darf Essig nur aus dem seinem Namen entsprechenden Rohstoff und ohne Zusatz anderer Rohstoffe hergestellt sein; ausgenommen von dieser Bestimmung sind lediglich Zusätze kleiner Mengen von Nährstoffen zur Maische.

Als Rohstoff zur Weinessigfabrikation dienen zum Teil deutsche Weine, besonders billige Qualitäten, die mit Fabrikationsfehlern (Essigstich, Milchsäurestich etc.) behaftet sind. Vielfach werden aber auch billige Auslandsweine (Südweine) eingeführt, da fehlerhafte, preiswerte Inlandsweine infolge der hochentwickelten Weinkellerbehandlung nur noch schwer zu erhalten sind. Auf alle Fälle muß der verwendete Wein ein Produkt im Sinne des deutschen Weingesetzes sein. Es liegt im Interesse einer gleichmäßigen guten Essiggärung, daß der Wein frei von antiseptischen Zusätzen ist; Weine, deren beginnende Verderbnis durch Konservierungsmittel, vor allem durch übermäßige Schwefelung künstlich aufgehalten wurde, sind unbrauchbar zur Fabrikation, da sie die Entwicklung der Essigbakterien hemmen. Bieressig wird zumeist aus sauer gewordenem Bier gewonnen. Die Fabrikation des Bieressigs ist heute stark zurückgegangen, da zur Essigfabrikation geeignete billige Biere infolge der allgemeinen Einführung der Reinzucht in Brauereien nur noch selten zu haben sind. Zur Malzessigbereitung, einem Fabrikationszweig, der in Deutschland von untergeordneter, in England dagegen von größter Bedeutung ist, werden *konz.*, möglichst weitgehend verzuckerte Malzmaischen hergestellt; höchste Alkoholausbeute aus einer bestimmten Menge Maischmaterial ist hierbei Vorbedingung für eine rationelle Arbeitsweise. Vor allem sorgt man dafür, daß beim Maischen eine für die Bildung von vergärbarem Zucker optimale Verzuckerungstemperatur eingehalten wird, und daß in der

gärenden Maische noch wirkungskräftige Diastase zur allmählichen Nachverzuckerung der beim Maischprozeß unverzuckert gebliebenen Kohlenhydratanteile zur Verfügung steht. Ähnliche Grundsätze gelten für die eingangs angeführten anderen Essigsorten. In holländischen Essigfabriken werden z. B. vor allem Rosinenssige aus vergorenen Rosinenauszügen gewonnen. Das Hauptland der Apfelessigbereitung (Zideressig) ist Amerika. Dort dienen die wässerigen Auszüge der Preßrückstände der Apfelweinfabrikation als Rohstoff zur Herstellung eines niedrigprozentigen Apfelweinessigs.

b) Wasser. Das Betriebswasser soll klar, farblos, geruchlos und ohne Bodensatz sein; es soll Eisen nicht oder jedenfalls nur in kleinen Mengen enthalten, da sonst der Essig leicht mißfarbig wird, wenn er aus dem Holz neuer Gefäße oder Späne Gerbstoffverbindungen aufnimmt. Den im Wasser gelösten Salzen kommt eine gewisse Bedeutung für die Ernährung der Essigbakterien zu; Kalkverbindungen sind in mäßiger Menge erwünscht, unentbehrlich sind Magnesia und Schwefelsäure; Stickstoff in organischer (Eiweißspaltungsprodukte) und anorganischer (Ammoniak und Salpeter) Bindung fördert das Wachstum der Essigbakterien. Es wäre nicht notwendig, ein allzugroßes Gewicht auf die Anwesenheit aller dieser Salze im Betriebswasser zu legen, wenn nicht ein Teil der Schnelllessigbetriebe auf Zusatz organischer (natürlicher) Nährstoffe zu den Maischen verzichtete und entweder nur kleine Mengen von Nährsalzen oder überhaupt keine Nährstoffe verwendete. Der letztere Fall kommt in modernen Schnelllessigfabriken nicht mehr häufig vor; doch gibt es tatsächlich noch Betriebe, die jahraus, jahrein ihre Fabrikmaischen ausschließlich aus Alkohol, Wasser und Essig zusammenstellen, ohne einen Rückgang ihrer gewohnten, wenn auch in diesem Fall kleinen Produktion zu beobachten. Da nun aber ein Essigbildner bei gleichbleibender Alkoholleistung sich dauernd im Nährstoffgleichgewicht befinden muß und mit dem fertigen Verkaufsessig stets ein bestimmter Prozentsatz an Nährstoffen aus der Fabrik entfernt wird, so ist nur der eine Fall denkbar, daß die in den Bildnern lebenden Essigbakterien ihren Nährstoffbedarf im allgemeinen aus den Nährstoffen des Betriebswassers und ihren Kohlenstoffbedarf im besonderen aus dem Alkohol bzw. der Essigsäure selbst decken.

In früheren Zeiten gab es noch viele derartige Fabrikbetriebe; man kannte damals allerdings noch nicht die moderne Hygiene der Wasserversorgung. Es wurden vielfach ungereinigte Flußwässer verwendet, die als Vorfluter der Abwässer menschlicher Siedelungen dienten, oder Brunnenwässer, die unterirdisch mit menschlichen Abfallstätten in Verbindung standen, die also der Bakterienentwicklung gut zusagende Nährstoffe in kleinen Mengen enthielten. Diese Zeiten sind heute vorbei. In alten Lehrbüchern findet sich ferner zuweilen die Vorschrift der Verwendung von Regenwasser; da das letztere von den Dachtraufen aufgefangen wurde, so war es nicht etwa arm, sondern besonders reich an organischen Nährstoffen. Die moderne Wasserreinigung brachte allmählich diese Betriebe zum Schwinden; aber auch die gesteigerten Produktionsansprüche der Fabriken führten dazu, die Bakterien besser zu ernähren, und dadurch erhöhte Arbeitsleistung zu erzielen.

Ein reichlicher Gehalt an Mikroorganismen im Wasser dürfte wohl im allgemeinen auf die Fabrikation ohne schädlichen Einfluß sein und keine Infektionsgefahr in sich bergen, sofern nicht allzu niedrigprozentige Essige erzeugt werden. Die an die hohen Säuregrade im Essigbildner nicht angepaßten Mikroben des Wassers vermögen sich in dem stark sauren Medium kaum zu entwickeln. Das gleiche gilt wohl von zufällig in dem Betriebswasser vorhandenen pathogenen Keimen; man kann also sagen, daß der Gärungsessig ein vollkommen hygienisches Genußmittel ist.

c) Besondere Nährstoffzusätze. Diese zerfallen wieder in organische und anorganische Nährstoffe.

Organische Nährstoffe. Hier ist das besonders in früheren Zeiten in den Schnelllessigfabriken als Nährstoff sehr beliebte Bier zu erwähnen, das auch heute noch in kleinen Mengen als Zusatz zur Maische gerne gebraucht wird. Bier enthält alle wesentlichen, der Vermehrung der Bakterien dienenden Nährstoffe und trägt außerdem zur Aromabildung des Essigs bei. Dasselbe gilt von Malzauszügen, von Rosinen-, Datteln- und Johannisbrot-Abkochungen; Rüben-

zucker oder Melassesirup sind gleichfalls geeignet zur Fabrikation, besonders wenn man ihrem Mangel an geeigneten Stickstoffverbindungen und Phosphaten durch Zusatz von Ammoniumphosphat Rechnung trägt. Rohrzucker und Traubenzucker, letzterer in Form von Stärkezucker oder Capillärsirup, sind in Spritessigfabriken allgemein gebräuchlich; ohne gleichzeitigen Zusatz von Nahrungssalzen zur Maische sind die letzteren jedoch zur Bakteriennahrung nicht ausreichend, wenn nicht das Betriebswasser die oben erwähnte günstige chemische Zusammensetzung besitzt. Die Sirupe, in Mengen von 1–3 kg pro 100 l reinen Alkohol der starken Maische zugesetzt, dienen lediglich dem Kohlenstoffbedarf der Essigbakterien, der übrigens, wenn auch auf Kosten der guten Leistung, aus dem Alkohol bzw. der Essigsäure der Maische auch gedeckt werden kann. Zu reichliche Kohlenhydratgaben haben den Nachteil, daß sie der allzustarken Entwicklung von Schleimessigbakterien (*Bacterium xylinum*) und Essigälchen Vorschub leisten.

Anorganische Nährstoffe. Der weitaus größte Teil aller modernen Spritessigfabriken verwendet anorganische Nährsalze zur Ernährung der Essigbakterien. In erster Linie sind verwendbar die sauren Phosphate des Ammoniums, Kaliums und Natriums, ferner Ammonium- und Magnesiumsulfat. Man verwendet etwa 50–150 g Nährsalzgemisch auf 100 l reinen Alkohol.

Seit Jahren werden Nährsalzgemische in den Handel gebracht. Die VERSUCHSANSTALT DES VERBANDES DEUTSCHER ESSIGFABRIKANTEN am Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin hat hierin insofern vorbildlich gewirkt, als sie auf Grund der Analysen von Betriebswässern für jede Essigfabrik besonders passende Gemische zusammenstellen läßt. Die den Betriebswässern fehlenden anorganischen Stoffe werden diesen Gemischen zugefügt.

1. Schnellessigverfahren. Während nur noch ein verschwindend kleiner Prozentsatz der deutschen Essigfabriken Essig nach dem alten, langsamen Orleansverfahren erzeugt, ist die Mehrzahl von ihnen schon seit langem zur Schnellessigfabrikation auf Essigbildnern übergegangen. Nach diesem sog. deutschen Verfahren läßt man mit Wasser verdünnten Spiritus, dem die nötigen Mengen von Nährstoffen zugesetzt werden und der außerdem einen schwankenden Anteil fertigen Essigs enthält, über Standfässer fließen, die mit porösem Füllmaterial, meist Buchenholzspänen, gefüllt sind. Auf dem Wege durch diese Bildner wird der Alkohol der Maische durch die Oxydationstätigkeit der auf den Füllstoffen in großer Menge wachsenden Essigbakterien in Essigsäure umgewandelt; die Maische fließt unten aus dem Bildner als fertiger Essig ab. Die Begießung der Apparate erfolgt entweder durch Arbeiter mit der Hand oder auf automatischem Wege.

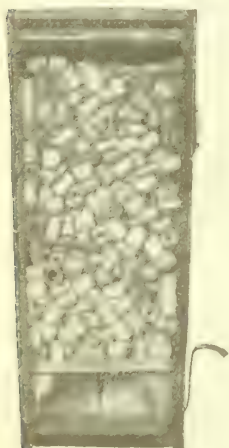


Abb. 298.
Essigbildner.

Bau und Einrichtung der Essigbildner (Abb. 298).

Schnellessigapparate sind in allen erdenklichen Größen von 1,50 bis 8 m Höhe in den Fabriken anzutreffen. Der Durchmesser der Apparate schwankt zwischen 0,8 und 2 m. Der Form nach unterscheidet man Essigbildner in Faßform mit bauchiger Erweiterung in der Mitte – vielfach dienen hierzu größere Wein- oder Bierfässer –, und sog. Essigständer oder Essigstanden, die aus graden Stäben gebaut werden und eine nach unten sich konisch verjüngende Form zeigen. Ein normaler Rundbildner hat z. B. bei einer Höhe von 2,50 m einen oberen Durchmesser von 1 m und einen unteren von 0,9 m. Seit den letzten Jahrzehnten werden auch Apparate mit viereckigem Querschnitt, sog. Kastenbildner, mit Erfolg gebaut.

Eichenholz verdient wegen seiner Dauerhaftigkeit, Lärchen- und Pitchholz wegen des Harzreichtums und der damit im Zusammenhang stehenden Undurchlässigkeit den Vorzug vor anderen leichteren Holzarten, wie Kiefern-

und Tannenholz. Der Verwendung der letzteren steht jedoch nichts im Wege, wenn man durch gründliche Imprägnierung der Innen- und Außenwandungen der Bildner mit paraffin- oder pechartigen Massen die Durchlässigkeit des Holzes aufhebt oder wenigstens herabsetzt.

Die Stärke der Bildnerwandungen schwankt je nach der Größe zwischen 3 und 6 *cm*. Man baut die Apparate der Länge nach entweder aus einem Stück oder setzt sie aus 2 und mehr übereinander ruhenden Teilstücken zusammen; letztere Bauart verbilligt die Herstellung und erleichtert die Reinigung, falls es im Laufe langjährigen Gebrauchs einmal nötig werden sollte, das alte Füllmaterial zu erneuern. Andererseits werden jedoch Essigbildner, die aus mehreren, durch Falz ineinander gefügten Teilen bestehen, im Alter an den Aufsatzstellen leicht undicht. Die Holzstäbe der Bildner werden durch starke, mit Rostschutzmitteln auf der Innen- und Außenseite versehene oder verzinnte Eisenbänder zusammengehalten; zuweilen verwendet man auch die säurefesten, durch Metallschrauben zusammengehaltenen Holzbänder an Stelle der leicht rostenden Eisenreifen. Es ist vorteilhaft, in den unteren Teil der Essigbildner etwa 20–30 *cm* über dem Boden einen Lattenrost einzubauen; der unter dem letzteren befindliche Raum dient als Essigsammelbehälter und begünstigt die gleichmäßige Verteilung der in diesen Raum durch die Zuglöcher eintretenden Luft. Vom Lattenrost ab aufwärts sind die Bildner mit porösem Füllmaterial bis oben angefüllt.

Füllmaterial. An die als Füllstoffe der Essigbildner dienenden Materialien sind folgende Anforderungen zu stellen: sie müssen auf kleinstem Raum eine in möglichst große Oberfläche besitzen und porös sein, d. h. ein gewisses Quantum Flüssigkeit in sich aufsaugen können;erner müssen sie die nötige Widerstandsfähigkeit gegen Essig und Alkohol besitzen und ihre Form bzw. Elastizität lange Zeit bewahren. Sie dürfen sich im Laufe der Zeit nicht zu undurchlässigen Nestern und Klumpen zusammensetzen. Diese Bedingungen erfüllen mehr oder weniger: Rotbuchenholzspäne, Holzkohle in haselnußgroßen Stücken, Korke, Holzklötze, dünne Holzplatten, mit und ohne Überzug gewebter Stoffe, Maiskolben, Reisigbündel, Weinreben und Traubenkämme etc. Die überwiegende Mehrzahl aller deutschen Essigbildner ist mit Buchenholzspänen ausgerüstet, die auf besonderen Hobelmaschinen eigens zur Verwendung in Essigfabriken angefertigt werden. Ein guter Hobelspan besitzt eine rauhe, etwas gewellte, reich gezahnte Oberfläche, auf welcher sich die Bakterien gut festsetzen können. Die Rollung des Spanes darf nicht zu lose oder zu fest sein. Die Luft muß ungehindert zwischen den Windungen der Späne hindurchstreichen können. Von Bedeutung ist die Elastizität und Zähigkeit des Holzes. Eine gute Spanfüllung kann 30, 40, ja 50 Jahre in ein und demselben Bildner ihren Zweck erfüllen. Pro 1 *cbm* Rauminhalt rechnet man je nach dem *spez. Gew.* bzw. der Rollung der Späne 100–200 *kg*, mithin auf einen normalen Rundbildner von 2,50 *m* Höhe und 1 *m* mittlerem Durchmesser = 1,5 *cbm* Rauminhalt 150–300 *kg* lufttrockene neue Späne.

Dem Abschluß der porösen Füllung nach oben dient zumeist ein vollkommen horizontal ruhender Siebboden aus Holz, säurefestem Steinzeug oder einer Schieferplatte, der in einer Höhe von etwa 20 *cm* von oben auf seitlich in der Wand befestigten Zapfen ruht oder als Boden eines selbständigen Aufsatzteiles, des sog. Prenkenaufsatzes, in einen Falz des oberen Bildnerrandes eingesetzt ist. Eine passende Weite für die Siebbödenlöcher ist 6–8 *mm*. Die Löcher sind in gleichmäßigen Abständen von 5–10 *cm* auf dem Siebboden verteilt; sie sollen möglichst glatte ausgebrannte Ränder besitzen zur Vermeidung von Verschleimungen und Verstopfungen. Viele Fabrikanten bedecken den Siebboden mit einem Tuch aus grobem Jutesackstoff, um ein allzu rasches Versickern der Aufgußflüssigkeit durch den Siebboden zu verhindern und dadurch eine gleichmäßigere Gußverteilung zu erreichen. Der Essigbildner ist nach oben durch einen wohl imprägnierten und gut gedichteten Deckel verschlossen, der nur eine größere Öffnung mit Deckel, zuweilen auch einen Trichter aus Holz zum Eingießen der Maische und ferner ein Luftabzugsloch besitzt. Weitere Luftlöcher befinden sich zum Zweck des Lufteintritts im unteren, zuweilen auch noch im mittleren Teil des Bildners.

Man kann die zur Oxydation notwendige Luft entweder durch 4–8 kleine, schräg nach unten gerichtete Zuglöcher durch die Bildnerwand hindurch in den Essigsammelraum einziehen lassen, oder auch nur eine größere, bis zur Mitte des Sammelraums hineinragende Lufttröhre verwenden. Bei

besonders hohen Bildnern versorgt ein weiteres Luftrohr in mittlerer Höhe, das bis in die Bildnermitte hineinführt, die inneren höherliegenden Bildnerschichten nochmals mit Frischluft.

Etwa 70 cm unterhalb des Siebbodens ist ein Winkelthermometer angebracht, das etwa 15 cm tief in den Essigbildner hineinragt und die Temperatur im Innern abzulesen gestattet. Am Boden des Essigsammelraums befindet sich seitlich ein Ablaufhahn oder ein schwanenhalsförmig gebogenes, in paraffinierter Korkführung drehbares Glasrohr zum Ablassen des Essigs.

In neuester Zeit sind auch Essigbildner, die an Stelle des porösen Holzes ganz aus säurebeständigem glasierten Ton hergestellt sind, mit gutem Erfolg trotz ihres mehrfach höheren Preises eingeführt worden.

Kastenbildner. Essigapparate mit quadratischem Querschnitt sind seit den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts in der Essigindustrie aufgetaucht. Die erste Konstruktion in Deutschland stammt von H. HELLER in Offenbach. Andere Kastenbildner

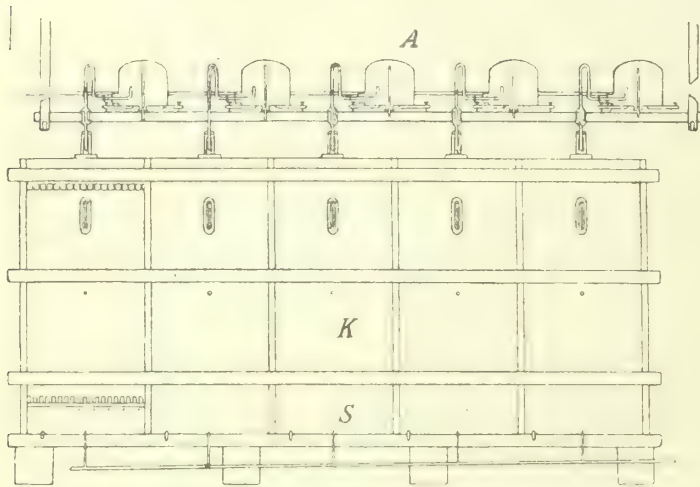


Abb. 299. Kastenbildner und Aufußsystem von POPPER, Prag.

wurden von J. LENZE in Unna in Westfalen, von H. POPPER in Prag, von CLASING und GILSDORF in Paderborn und von der VERSUCHSANSTALT DES INSTITUTS FÜR GÄRUNGS-GEWERBE zu Berlin erbaut. Die aus einzelnen Brettern zusammengenuteten Bildnerwände werden meist durch starke Holzbalkenrahmen zusammengehalten. Als Essigsammelraum dient die sog. Wanne. Im übrigen tragen die Bildner gleichfalls Lattenrost und

Siebboden und sind wie normale Rundbildner mit porösem Füllmaterial angefüllt.

Der HELLERSche Apparat besaß bei einer Höhe von 3 m und einer Länge von 1,75 m eine Breite von 0,90 m. Der LENZISChe Kammerapparat wird in weit größeren Dimensionen gebaut. Er hat eine Grundfläche von ca. 2 × 5 m und eine Höhe von 2,25–2,50 m. Der Bildner faßt 3000–4000 kg Späne, also etwa das Zehnfache eines normalen Rundbildners. Der Siebboden des LENZISChe Kastenbildners ist zum Zweck der guten Verteilung der Maische durch aufgelegte Holzleisten in 10 Quadrate zerlegt. Jedes derselben wird für sich mit Aufußmaishe versorgt. Der POPPERSche Kammerapparat (Abb. 299) trägt seinen Namen mit Recht; denn er ist durch eine Anzahl Scheidewände in einzelne Kammern zerlegt; diese Konstruktion soll eine ev. Infektionsübertragung von einer Stelle der Späne auf den ganzen Bildner verhindern und infolge der gesonderten Füllung und Bedienung der einzelnen Kammern eine besonders gute Verteilung des Essiggutes im Innern der Späne gewährleisten. (Größe des Bildners im Grundriß 5,5 × 2,25 m, Höhe 2,25–2,50 m.) Der Kastenapparat von CLASING & GILSDORF hat bei einer Höhe von 2,30 m eine Grundfläche von 1,2 × 1,2 m. Eine besondere Eigentümlichkeit dieses Apparats ist der ausziehbare Siebboden. Der Kastenbildner der VERSUCHSANSTALT DES INSTITUTS FÜR GÄRUNGS-GEWERBE, dessen Vorderwand herausnehmbar ist, trägt in seinem Innern 6 mit Lattenböden versehene, mit Spänen gefüllte, herausziehbare Schubladen. Die betreffende Konstruktion dient einerseits wissenschaftlichen Beobachtungszwecken, andererseits können einzelne Kästen ausgewechselt, durch neue ergänzt und zum Zweck der Einsäuerung anderer Essigbildner versendet werden, wobei die bakterienreichen Späne den sonst üblichen Einsäuerungsessig ergänzen.

Man rühmt den großen Kammerapparaten vor allem Raumersparnis, gute Übersichtlichkeit und Gleichmäßigkeit in der Temperatur und Arbeitsleistung nach. Verbilligung der Herstellungskosten infolge der Verwendbarkeit einfacherer Holzarten, wie Kiefern- und Tannenholz, und Vermeidung jeglicher Eisenteile sind weitere Vorzüge. Als Nachteile werden angegeben die Möglichkeit zu starker Erwärmung der innersten Spanschichten über das den Bakterien zuträgliche Temperaturoptimum

hinaus infolge der relativ geringen Wärmeausstrahlung der großen Bildner und als Folge davon eine ungenügende Luftzufuhr zu den innersten Spanschichten, ferner leichtes Undichtwerden der Bildnerwände und vor allem der Sammelwanne, endlich die Schwierigkeit einer gleichmäßigen Maischeverteilung, erhöhte Möglichkeit einer Infektionsübertragung und im Vergleich zu kleineren Bildnertypen eine relativ geringere Leistungsfähigkeit. Diese Einwände sind zum Teil nicht unberechtigt, zum Teil allerdings nicht stichhaltig. Im großen und ganzen haben sich die Kammerapparate bisher in der Gärungsessigindustrie bewährt.

Einsäuerung der Essigbildner. Mit Spanen neu gefüllte Essigbildner müssen vor Beginn der Fabrikation zunächst eingesäuert werden. Dies wird dadurch erreicht, daß man frischen Ablaufessig guter, im Vollbetrieb befindlicher Essigapparate in periodischen Güssen so lange auf die betreffenden Bildner aufgießt, bis die ablaufende Flüssigkeit annähernd denselben Säuregehalt wie der aufzugebene Essig besitzt. Der Einsäuerungsessig soll ebenso stark sein, wie der Essig, den man beim späteren Betrieb zu erzeugen wünscht. Durch das in den neuen Spanen vorhandene Wasser erleiden die ersten Anteile des Ablaufs eine starke Verdünnung. Erst mit zunehmender Verdrängung des Wassers aus den Spanen nimmt allmählich der Säuregehalt des Essigs zu, um nach einigen Tagen bei regelmäßigem Aufguß allmählich ein konstantes Säuremaximum zu erreichen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß ein Bildner von 1,5 *cbm* Fassungsraum in 360–370 *kg* nassen, von Essig durchtränkten Spanen mit 60% Feuchtigkeitsgehalt etwa 40 *kg* reine Essigsäure in Form von 10,5% igem Essig aufgespeichert hatte. Es ist dies gleichsam ein Betriebskapital, das dauernd im Bildner zurückbleibt. Man wird also im allgemeinen unter Berücksichtigung der im Umlauf befindlichen, beim Handbetrieb als Rückguß dienenden Essigmengen mit einem Einsäuerungsquantum von durchschnittlich 600–700 *l* Essig pro Apparat zu rechnen haben. Die Einsäuerung bezweckt, dem neuen Bildner mit dem Ablaufessig anderer Bildner einerseits die zum späteren Betrieb notwendigen Essigbakterien zuzuführen und andererseits den Bildner so schnell wie möglich auf eine Säurehöhe zu bringen, die eine Infektionsgefahr durch minderwertige andere Organismen ausschließt. Nur die an hohe Säureprozentage angepaßten betriebskräftigen Essigbakterienrassen, die aus leistungsfähigen Bildnern stammen müssen, sollen zur Entwicklung kommen (Prinzip der natürlichen Reinzucht nach M. DELBRÜCK). Die Einsäuerung erfolgt anfangs bei geschlossenen, später bei teilweise geöffneten Zuglöchern, da der in den Bildnern reichlich vorhandene Sauerstoff vorläufig genügt und ein zu starker Luftzug Betriebsstörungen und Verluste durch Überoxydation zur Folge haben kann. Die Einsäuerung neuer Bildner kann auch, falls der Betrieb nach dem Reinzuchtverfahren eingeleitet und geführt werden soll, mit sterilisiertem, d. h. auf ca. 60–70° kurze Zeit erwärmtem Essig vorgenommen werden. Man muß in diesem Fall noch für eine besondere Bakterienzufuhr sorgen durch Zugabe von Reinzucht-Essigbakterienkulturen oder Bakterienspanen aus Reinzuchtbildnern, wenn man nicht den einfacheren Weg einschlägt, die Einsäuerung direkt mit Ablauf von Reinzuchtbildnern vorzunehmen. In beiden Fällen ist es ratsam, die neuen Bildner wie die Essigspäne vorher mit heißem hochprozentigen Essig zu sterilisieren.

Beginn der Essiggärung in den Bildnern. Die Vermehrung und Lebens-tätigkeit der Bakterien in den neu eingesäuerten Bildnern setzt in dem Augenblick ein, wo die hierzu notwendigen Faktoren, Wärme, Luft, Alkohol und Nährstoffe den durch den Einsäuerungsessig in die Bildner eingeführten Essigbakterien zu Gebote stehen. Noch während der Einsäuerung und nach ihrer Beendigung müssen daher zur Anregung dieser Entwicklung kleine Mengen von alkohol- und

nährstoffhaltiger Maische aufgegeben werden. Durch die ersten Äußerungen vitaler Energie in den Bildnern wird Wärme erzeugt; die Temperatur im Innern erhebt sich über die Außentemperatur; mit steigender Erwärmung der Bildner setzt eine Luftströmung in den Spänen ein, die warme Bildnerluft dehnt sich aus, wird leichter, steigt infolgedessen in die Höhe und tritt durch die Luftdurchzugsröhren des Siebbodens hindurch und zu den Abzugslöchern ins Freie hinaus, während beständig frische Luft durch die unteren Einzugslöcher in die Bildner nachströmt. Die Bakterienentwicklung ist anfangs sehr intensiv. Sie wird begünstigt durch den niedrigen Alkohol- und Säuregehalt der Späne, ferner durch die den Bakterien frei und allein zur Verfügung stehende Oberfläche der Späne und durch die in den letzteren enthaltenen organischen Nährstoffe. Der Fabrikant trägt dieser allmählich einsetzenden, mehr und mehr zunehmenden Bakterienvermehrung und der damit verbundenen Erhöhung der Oxydationstätigkeit dadurch Rechnung, daß er mit kleinen Maischegaben von 5–10 l pro Tag und Bildner beginnt und sie allmählich im Laufe von Wochen auf 20, 30 und 40 l steigert. Jede übertriebene Alkoholsteigerung ist dabei zu verwerfen, da ein Übermaß an Alkohol von den Essigbakterien nicht verarbeitet wird, sich in den Spänen anreichert und so die Weiterentwicklung der Bakterienzellen schädigt. Genaue Temperaturbeobachtungen und Analysen des Ablaufessigs auf Alkohol- und Säuregehalt sind täglich, wenigstens anfangs, unbedingt nötig. Ein Beweis für richtige Betriebsweise ist es, wenn die gegenüber der Außenluft erhöhte Innentemperatur stets die gleiche bleibt, oder sich noch erhöht, und der Alkoholgehalt im Ablaufessig 0,3–0,5 % nicht überschreitet, wenn endlich die Säure des Ablaufessigs keinen Rückgang, sondern eher eine Zunahme erfährt. Temperaturfall und Auftreten größerer Alkoholmengen im Ablauf dagegen deuten auf Überanstrengung hin und müssen sofort mit einer Verminderung der Maischegaben beantwortet werden.

a) Die Spritessigfabrikation auf einem Bildner im Handbetrieb mit Rückgüssen.

In der „im Handaufguß“ bedienten Schnelllessigfabrik beginnt am Morgen die Arbeit damit, daß der während der nächtlichen Arbeitspause von den essiggetränkten Spänen abgetropfte Essig aus dem Sammelraum abgelassen und mit Gußkübeln von 10–12 l Inhalt in die Bildner zurückgegossen wird. Der Fabrikant bezweckt damit, den Spänen der Bildner die normalen Flüssigkeitsmengen wiederzugeben, die sie während der Nacht eingebüßt haben. Ein großer Teil dieses ersten Aufgußessigs wird von den Spänen zurückgehalten. Der Rest fließt durch sie hindurch und sammelt sich im Verlauf der nächsten 1–2 Stunden wieder unten im Bildner an. Dieses Quantum wird abgelassen und als fertiges Produkt auf Lager gegeben. 1½–2 Stunden nach dem ersten Rückguß erhalten die Bildner den zweiten Aufguß, dieses Mal jedoch an Stelle des Ablaufessigs ca. 10–12 l der sog. leichten Maische, des Ausgangsmaterials für den neuen Essig. Die letztere wird aus der nach den Vorschriften der Steuerbehörde mit Essig denaturierten sog. „starken Maische“ (Denaturat mit etwa 33 % Alkoholgehalt) durch Verdünnung mit Wasser hergestellt. Nach weiteren 1½–2 Stunden erfolgt der dritte Guß, ein zweiter Rückguß des inzwischen wieder nach dem Essigsammelraum abgetropften Essigs u. s. w. So werden unter normalen Betriebsverhältnissen, d. h. bei Fabrikation eines 10 % igen Essigs, auf Bildnern normaler Größe und Leistung durchschnittlich 8 Güsse, 3–4 Maischegüsse und 4–5 Rückgüsse, in der Arbeitszeit von 6 Uhr morgens bis

6 Uhr abends aufgegossen. Maßgebend für die Zahl und Größe der Güsse sind die Dimensionen und die jeweiligen Leistungen der Bildner.

Während die Essigrückgüsse den Zweck haben, die für das Bakterienleben auf den Spänen notwendigen Flüssigkeitsmengen in ständigem Umlauf zu halten, dienen die Maischegüsse der Neubildung von Essig, u. zw. wird täglich ein der aufgegebenen Maischemenge entsprechendes Quantum fertigen Essigs dem Bildner entnommen, so daß die im Umlauf befindliche Flüssigkeitsmenge stets die gleiche bleibt.

Diffusionsvorgänge in den Essigbildnern. In den Spänen der Schnell-essigapparate spielen sich während der Fabrikation osmotische Erscheinungen zwischen der in den Spänen aufgesaugten und der über sie rieselnden Flüssigkeit ab. Dafür ein Beispiel: Ein Essigbildner, dessen Späne mit 10% igem Essig durchtränkt sind, erhält einen Maischeguß von 10% iger Alkoholmaische; während die letztere von Schicht zu Schicht nach unten sickert, findet ein fortwährender Austausch des Alkohols der Maische gegen die Essigsäure in den Spänen statt. Die letzteren nehmen Alkohol auf und geben dafür Essigsäure an die Maische ab; die Maische wird dabei immer alkoholärmer und essigsäurereicher und läuft schließlich unten als Essig ab, während der Alkoholgehalt der Späne in der Richtung von oben nach unten ab-, ihr Säuregehalt entsprechend zunimmt, u. zw. so, daß die Summe der Alkohol- und Säureprocente stets die Zahl 10 ergibt.

Gesetzt den Fall, es fände nun eine Zeitlang keine Oxydation des in den Spänen sich ansammelnden Alkohols durch die Essigbakterien statt, so würde dennoch erst nach einer mehr oder minder großen Anzahl von Maischegüssen nach und nach etwas Alkohol im Ablauf zum Vorschein kommen. Aus demselben Grund wird ganz allgemein jede Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der aufgegebenen Flüssigkeit, z. B. jede prozentuale Erniedrigung oder Erhöhung des Säure- bzw. des Alkoholgehalts derselben sich nicht sofort in einer entsprechenden Veränderung der Zusammensetzung des Ablaufs geltendmachen, sondern es wird stets eine bestimmte Zeit, oft mehrere Tage, verstreichen müssen bis zum Eintritt der entsprechenden Veränderung im Ablauf; die Verzögerung ist abhängig von dem Fassungsraum der Bildner, von der Spanmasse, von der Aufsaugungsfähigkeit der Späne, von der Flüssigkeitsmenge im Bildner, von der Zahl und Größe der Aufgüsse und endlich von dem Grad der prozentualen Veränderung des Aufgusses. Kehren wir zu unserem Beispiel vom Handbetrieb mit Rückguß und Maische zurück, so ergibt sich aus dem Gesagten, daß der täglich mehrmals eintretende Wechsel von Maische- und Essigaufgüssen nicht etwa eine jedesmalige Veränderung in der Zusammensetzung des Ablaufs der verschiedenen Tageszeiten zur Folge hat, sondern daß der Essig stets mit annähernd gleichem Prozentgehalt vom Bildner abläuft; es ist daher praktisch gleichgültig, ob man alkoholhaltige Maische und fertigen Rückgußessig vermischt und diese Kombination aufgibt, oder ob man Maische und Rückguß abwechselnd aufeinander folgen läßt, da eben durch sofortige Diffusion eine gleichmäßige Vermischung der Güsse in den Spänen stattfindet.

b) Der Mehrbildnerbetrieb mit Maische und Rückgüssen.

Auf normalen Essigbildnern von 2,50 m Höhe und 1 m Durchmesser werden in Deutschland meist Alkoholesrige von 8–11% Säure gewonnen. Die entsprechenden Handbetriebsmaischen haben etwa 8 bis 11% Alkohol + 1 bis 1½% Essigsäure (letztere aus dem Denaturierungsessig stammend); auf kleineren Bildnern werden im allgemeinen niedrigerprozentige, auf größeren höherprozentige Essige hergestellt. Jedenfalls gelingt es aus rein betriebstechnischen wie aus biologischen Gründen nur

schwer, über einen bestimmten, mit der Größe der Bildner im Zusammenhang stehenden Prozentgehalt hinauszukommen. Von alters her hat sich daher in den Essigfabriken, welche höherprozentige Produkte erzeugen wollten, der Brauch bewährt, mehrere Essigbildner zusammen, d. h. zu einer Gruppe vereinigt, arbeiten zu lassen.

Auf dem ersten Bildner, dem sog. A-Bildner, wird nur niedrigprozentiger Essig (z. B. bis 10%), auf dem zweiten, dem B-Bildner, höherprozentiger Essig (z. B. bis 12%), auf dem dritten und vierten, dem C- und D-Bildner, werden höchstprozentige Essige bis zu 15% erzeugt. Man spricht von einem „2-Bildner-System“, wenn man den Betrieb auf A- und B-Bildnern, von einem „3- und 4-Bildner-System“, wenn man ihn in Gruppen von je 3 bzw. 4 Bildnern durchführt. Bei diesem Gruppenbildnerbetrieb erhalten nur die A-Bildner die eigentliche „leichte Maische“, auf die B-Bildner dagegen wird an Stelle von Maische der Ablauf von A, den man im A-Bildner-System auf Lager geben würde, verstärkt durch einen Alkoholzusatz in Form von $\frac{1}{2}$ – $1\frac{1}{2}$ l Denaturat gegeben; den C- und D-Bildnern endlich führt man in derselben Weise den B- und C-Ablauf, wiederum verstärkt mit kleinen Mengen von Denaturat, zu. Außer diesen Verstärkungsgüssen erhalten alle Bildner wie gewöhnlich Rückgüsse vom eigenen Ablaufessig.

Bei den Mehrbildnersystemen ist vielfach noch eine dritte Aufgußmethode gebräuchlich, der sog. Kreuzguß. Man „kreuzt“ ein- oder zweimal am Tag die einzelnen Bildner jeder Gruppe miteinander, z. B. B mit A, C mit B und C mit A. Der Erfolg dieser Kreuzgüsse liegt in einer Verstärkung der niedrigerprozentigen auf Kosten der höherprozentig arbeitenden Bildner und umgekehrt, also in einer ausgleichenden Wirkung; während die Bakterien der niedrigprozentig arbeitenden Bildner durch die verstärkten Güsse angeregt und an höhere Säureprocente angepaßt werden, empfangen die bakterienarmen, höherprozentig arbeitenden B- und C-Bildner von den niedrigerprozentigen A-Bildnern eine reichliche Bakterienzufuhr, da die Bakterienvermehrung im umgekehrten Verhältnis zur Höhe des Alkohol- und Säuregehalts in den Spänen steht und infolgedessen die Späne der A-Bildner bei weitem mehr Bakterienzellen als diejenigen der B- und C- oder gar D-Bildner enthalten.

Der Einwand, daß man der A- und B-Bildner zur Erzeugung hochprozentigen C-Essigs nicht benötige, da man ja einfach auf nur einem entsprechend hohen Bildner mit Hilfe von säurereichen hochprozentigen Maischen ein ebenso hochprozentiges Produkt wie auf Mehrbildnersystemen erzielen könne, ist insofern nicht richtig, als dabei die biologischen Verhältnisse in den Essigbildnern nicht berücksichtigt werden; wohl ließen sich auch auf nur einem Bildner hochprozentige Essige gewinnen, aber sicher nur auf Kosten einer stark reduzierten Leistung, da die Vermehrungsgeschwindigkeit in den von vornherein hochprozentigen Maischen wesentlich geringer sein würde, als nach dem sukzessiven Verstärkungssystem auf mehreren Bildnern; hier ist der A-Bildner, wie schon erwähnt, die nie versiegende Quelle der Bakterienzufuhr für die B- und C-Bildner; er versorgt die letzteren dauernd mit kräftigen frischen Bakterienzellen, die sich in den hochprozentigen Maischen der letzteren Apparate zwar nicht mehr oder nur minimal vermehren, wohl aber noch Oxydationsarbeit verrichten können. Es ist nicht ausgeschlossen, daß von einer bestimmten Konzentration ab überhaupt keine Bakterienvermehrung mehr stattfindet und daß die Säurebildung hier rein enzymatischer Natur ist. Mit dieser Annahme kehrt man wieder zur alten LIEBIG'schen Oxydationstheorie zurück, wenn auch in etwas anderer, vermöge unserer vermehrten physiologischen Kenntnisse verfeinerter Form.

Bildnerleistung. Trotz der soeben erörterten Verhältnisse kann man eine weitgehende Abhängigkeit der Oxydationswirkung von dem Zelleben bzw. von der Stärke der Bakterienvermehrung als sicher annehmen und findet so die ungezwungenste Erklärung für den auffallenden Rückgang der Oxydationsleistung in den B- und C-Bildnern mit zunehmender Höhe des Säure- und Alkoholgehalts der Maischen. Die letzteren werden immer schwerer verdaulich für die Essigbakterien der Bildner, bis jedes Leben bei einer bestimmten Säurehöhe vollkommen zum Stillstand kommt. Als höchst erreichbare Stärke auf Schnelllessigbildnern hat man 15–16% angegeben, eine genaue Grenze läßt sich jedoch schwer feststellen, da in den Bildnern neben der biologischen Säureerzeugung auch noch Konzentrationsvorgänge rein physikalischer Natur (Wasserverdunstung) im Spiele sind. In der Praxis erreicht man auf normalen A-Bildnern mit einem Fassungsraum von 1,5 cbm eine Leistung von 3–4 l reinem Alkohol pro Tag bei Fabrikation von 8–10% igem Essig. Auf B-Bildnern gleicher Größe wird man vielleicht nur 2 l reinen Alkohol bei Gewinnung von Essigen bis 12% verarbeiten können, während auf den noch höherprozentig bedienten C- und D-Apparaten oft nur Leistungen von 1 oder $\frac{1}{2}$ l reinem Alkohol pro Tag und Bildner erzielt und ca. 15% ige Essige hergestellt werden können.

Wenn auch die Säure- und Alkoholstärke in den Bildnern den stärksten und auffallendsten Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit besitzt, so sind doch noch einige andere Faktoren hier von Bedeutung. Es sei nur an das in dem Abschnitt „Rohstoffe“ über die Bakterienernährung Mitgeteilte erinnert. Es müssen den Essigbakterien eben alle zur Vermehrung und zur Oxydasebildung notwendigen chemischen Bausteine dauernd und reichlich zur Verfügung stehen, da von unterernährten Organismen keine großen Energieäußerungen erwartet werden können.

Ferner haben die aeroben Essigbakterien stets reichliche gleichmäßige Sauerstoffzufuhr notwendig. Jede Beschränkung der gewohnten Luftzirkulation in den Bildnern zieht eine augenblickliche Oxydationsstörung nach sich. Diese Empfindlichkeit, welche die Praxis vielfach bestätigt hat, ist nicht wunderlich bei einem Organismus, der nahezu seine ganze Lebensenergie aus Oxydationsvorgängen schöpft. Es scheint allerdings, als ob eine Anpassung der Bakterien an beschränkte Luftzufuhr, an eine Verminderung des sonst notwendigen Luftüberschusses stattfinden könnte. Jedenfalls aber ist frische Luft stets ein stark anregender Faktor der Essiggärung.

Im engsten Zusammenhang stehen ferner Alkoholoxydation der Bildner und Bildnertemperatur. Für die Bakterienvermehrung und die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure gibt es ein ganz bestimmtes Wärmeoptimum, das je nach der Bakterienrasse zwischen 25 und 35° liegt. Jede Abweichung nach oben oder nach unten bewirkt eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit und praktisch einen Rückgang der täglichen Säureproduktion der Essigbildner. Nun kann ja allerdings in einem großen Essigbildner nicht überall die gleiche optimale Temperatur herrschen; die unteren und äußeren Schichten werden vielmehr stets niedrigere Temperaturen als die Bildnermitte und der obere Teil der Bildner besitzen; doch soll sich wenigstens die Durchschnittstemperatur in der Nähe des Optimums bewegen. Trotz der verschiedenen Temperaturen in ein und demselben Bildner ist der Fall einer bakteriellen Höchstleistung in allen Schichten denkbar, nämlich bei Annahme der Anwesenheit mehrerer Bakterienrassen in einem Bildner, die je nach ihren Ansprüchen an Wärme, Luft, Säure- und Alkoholgehalt ganz verschiedene Bildnerschichten beherrschen; ja man findet in der Annahme der Anwesenheit nur einer Rasse in einem Bildner eine Erklärung für die zuweilen beobachtete unverständlich geringe Leistung mancher Fabrikbetriebe. Höchste Oxydationsleistungen lassen sich nur mit stark-säuernden leistungsfähigen Bakterienrassen erzielen. Ob allerdings der Bakterienrasse wirklich die ihr vielfach zugesprochene ausschlaggebende Rolle zukommt, ist wissenschaftlich noch nicht sicher erwiesen, trotz der eingangs erwähnten verdienstvollen Arbeiten unserer Botaniker und Biologen.

Es bedarf endlich kaum eines besonderen Hinweises, daß die Größe der Oxydationsfläche pro Raumeinheit, also die Art und Rollung der Späne für die Höhe der Bildnerleistungen von Wichtigkeit ist. Denkt man sich alle mit Maische und Luft in Berührung kommenden Späne eines Essigbildners nebeneinander in einer Ebene ausgebreitet, so hat man die Oxydationsfläche des betreffenden Apparats. Ihrer Größe entspricht die auf ihr Platz findende Bakterienzahl, jede Bakterie aber kann in einer gewissen Zeit eine bestimmte Höchstmenge von Alkohol oxydieren; ganz abgesehen davon wird aber auch rein chemisch betrachtet um so mehr oxydiert werden, je größer die Berührungsfläche von Sauerstoff und Alkohol ist.

c) Automatische Aufgußweise.

Der Gedanke einer selbsttätigen Bedienung der Schnellessigbildner als Ersatz menschlicher Arbeitskraft ist beinahe so alt wie die Schnellessigfabrikation

selbst, und doch verging lange Zeit, bis die automatische Betriebsweise, erst zögernd und ganz vereinzelt auftauchend, sich nach Jahrzehnten in Deutschland eine größere Anzahl von Schnellessigfabriken errang. Man kann über die historische Entwicklung der automatischen Systeme nicht berichten, ohne ihres Vaters, des Chemikers PFUND (um 1870), zu gedenken, in dessen erfinderischem Geist fast alle später auftauchenden automatischen Prinzipien im Keim ruhten, so der kommunizierende Zulauf zu den Bildnern, das Heberfäßchen als Aufgußgefäß, die Saugluftleitung, das Spritzrad als Flüssigkeitsverteiler, freilich alles Vorrichtungen, die auch in anderen technischen Betrieben bereits Verwendung fanden.

PFUNDS automatisches Aufgußsystem war nur halb automatisch, d. h. noch nicht völlig unabhängig von Menschenhand; die Bildnergüsse wurden zwar nicht mehr mit der Hand ausgeführt, doch mit der Hand reguliert; Maische- und Essigrückguß flossen in abwechselnder Folge aus je einem oberhalb der Bildner stehenden Bottich, sobald der Arbeiter einen Hahn an diesen Bottichen öffnete. Die letzteren trugen an ihrer Front in gleichen Vertikalabständen eine Reihe von Hähnen; ein Hahn nach dem andern wurde von oben nach unten fortschreitend geöffnet. Das Essiggut konnte nur immer bis zum Niveau des jeweilig geöffneten Hahnes abfließen, dann hörte der Ablauf so lange auf, bis der nächste Hahn geöffnet wurde. Während der Nacht stand der Betrieb still. Die erwähnte gemeinsame Zulaufleitung führte vom Maischebottich herab über die Bildner hinweg und leitete die Flüssigkeit gleichmäßig den auf den Bildnern angebrachten kleinen Gußgefäßen zu, durch deren Boden je ein Winkelheber nach den Spritzrädern hinableitete; dieser Heber trat in Tätigkeit, sobald die Flüssigkeit im Gefäß den Scheitel des Hebers erreicht hatte. Ein gegen die Außenluft abgeschlossenes Luftröhrensystem verband sämtliche langen Ausflußschenkel der Heber; der zufällig zuerst ausfließende Heber erzeugte nach dem Saugprinzip der Wasserstrahlpumpe einen verdünnten Raum in der Luftleitung und brachte so durch Saugwirkungen sämtliche anderen Heber auf einmal zum Abhebern.

Regulierung der Ausflußgeschwindigkeit bei der automatischen Bildnerbedienung. Den Fehler, der beim Ausfluß einer Flüssigkeit aus einem Bottich dadurch entsteht, daß sie bei hohem Flüssigkeitsstand schneller, bei niedrigem langsamer ausströmt, hatte PFUND durch die an dem Bottich untereinander angebrachten Hähne gemildert. Die modernen Aufgußsysteme begnügen sich mit dieser unvollkommenen Regulierungsmethode nicht mehr; da die Unterschiede in der Schnelligkeit des Flüssigkeitszulaufs, besonders bei hohen Bottichen, nicht unbeträchtlich sein können, hat man vielmehr eine Reihe von Reguliervorrichtungen konstruiert, welche die Aufgußgeschwindigkeit unabhängig vom jeweiligen Flüssigkeitsdruck machen.

1. Das Prinzip der MARIOTTESchen Flasche. Der Maischebottich ist hermetisch verschlossen. Der Innenraum des Bottichs steht durch ein bis fast zu seinem Boden hinabführendes Luftröhr mit der Außenluft in Verbindung. Der Ausflußdruck aus dem unten im Bottich angebrachten Hahn ist nach diesem Prinzip stets der gleiche, ganz gleichgültig, ob sich viel oder wenig Flüssigkeit im Bottich befindet; er entspricht dem Höhenunterschied zwischen dem unteren Ende des Luftröhrs und demjenigen des Ausflaßhahns.

2. Der Schwimmerheber. Die Flüssigkeit strömt aus dem Maischebottich nicht aus einem Hahn aus, sondern durch einen auf der Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels schwimmend angebrachten Heber, der mit der Flüssigkeit herabsinkt. Auch in diesem Fall ist die Ausflußgeschwindigkeit eine konstante, von der Längendifferenz der beiden Heberschenkel abhängige Größe.

3. Der Schwimmerregulator. Ein kleines besonderes Gefäß ist zwischen Maischebottich und Ablaufleitung eingeschaltet. Durch dieses fließt die Maische hindurch und wird mit Hilfe des darin angebrachten Niveauregulators auf konstantem Niveau gehalten, so daß der Ausflußdruck der aus dem kleinen Regulatorgefäß ausfließenden Maische nur von diesem gleichbleibenden Flüssigkeitsstand abhängig ist. Der Niveauregulator besteht aus einem zarmigen Hebel, an dessen langem Schenkel eine auf der Flüssigkeit schwimmende Kugel befestigt ist. Ist der Zulauf zum Reguliergefäß größer als der Ablauf, so steigt die Flüssigkeit und mit ihr die Kugel. Der Hebel sperrt nunmehr den Zulauf ab, indem er mit dem Ende seines kurzen Schenkels auf das aus Kautschuk bestehende Zulaufrohr drückt; sinkt jetzt die Kugel mit dem Flüssigkeitsspiegel, so ist das Umgekehrte der Fall, mit anderen Worten: der Zulauf ist gleich dem Ablauf, das Flüssigkeitsniveau im Regulatorgefäß bleibt konstant (Abb. 301, 2).

Bei einer ähnlichen Vorrichtung dreht ein einarmiger Hebel, der wiederum durch eine an seinem Ende befindliche Kugel mit dem Flüssigkeitsniveau auf- und abgehoben wird, das Kücken eines Zulaufglashahns auf oder zu und vermindert bzw. vermehrt so den Zulauf zum Reguliergefäß je nach Bedarf.

Man verwendet auch zuweilen ein auf dem Flüssigkeitsspiegel des Regulatorgefäßes schwimmendes Brett, das einen Stöpsel trägt, welcher genau in das Ende des Maischezulaufrohres paßt; der Stöpsel dringt bei verstärktem Zulauf in das letztere von unten ein und schließt es teilweise ab, um die Zulauföffnung erst dann wieder freizugeben, wenn das Flüssigkeitsniveau im Regulatorgefäß unter den Normalstand zu sinken beginnt.

Verteiler des Essiggutes.

Spritzräder oder Drehkreuze sind nach dem Prinzip des SEGNERschen Wasserrades konstruierte Verteiler des Essiggutes, die wie beim alten PFUNDSchen System, so auch heute noch vielfach in Gebrauch sind.

Sie bestanden in ihrer ursprünglichen Form aus 4 hohlen, über Kreuz wagrecht verbundenen Holzarmen, die nach einer Richtung mit einer Reihe von Ausflußöffnungen versehen sind. Im Kreuzungsmittelpunkt der Röhren führt eine größere Röhre vertikal nach oben und endigt in einen Trichter, der zum Auffangen des Aufgusses dient. Das Drehkreuz dreht sich mit seiner oberen Röhre in einem Führungsring, unten mit seiner Spitze aus Horn, Steinnuß oder Hartholz in einem Porzellannäpfchen. Die Flüssigkeit fließt durch den Trichter und das gemeinsame Mittelrohr nach den Spritzarmen, strömt hier durch die seitlich angebrachten Löcher aus und versetzt durch den einseitig wirkenden Rückstoß beim Ausfluß das Drehkreuz in umgekehrter Richtung in Drehung. Heutzutage sind nur noch 2armige Spritzräder (Abb. 300) aus Holz (MOLLENKOPF, Stuttgart) und Glas (GROTTENDT, Göttingen) sowie einarmige aus Holz und Glas (Radialspritzarm, FRINGS, Eltville) in Gebrauch. Der eine Arm des letzteren wird während der Drehung durch eine als Gegengewicht wirkende, mit Flüssigkeit gefüllte Glaskugel oder durch ein Laufgewicht aus Holz im Gleichgewicht gehalten. Das einarmige Spritzrad hat den Vorzug, daß bei nichtvergrößerter Ausflußgeschwindigkeit die Ausflußöffnungen des einzigen Armes doppelt so groß gemacht werden können und sich daher nicht so leicht verstopfen. Die Löcher der Arme müssen bei den Drehkreuzen in ganz bestimmter Weite, Ausflußrichtung und Entfernung voneinander angebracht werden, wenn eine annähernd gleichmäßige Verteilung des Essiggutes gewährleistet werden soll; maßgebend sind dafür folgende Momente:

1. Da gleiche Flächenräume gleiche Flüssigkeitsmengen erhalten sollen, so müssen die Löcher der Arme nach außen hin entweder immer größer werden, oder sie müssen in engeren Zwischenräumen voneinander angebracht werden, da die bei einer ganzen Umdrehung von dem gleichen Flüssigkeitsquantum getroffenen konzentrischen Kreisflächen nach außen hin immer größer werden.

2. Die Zentrifugalkraft schleudert die ausfließenden Flüssigkeitsteilchen etwas nach außen, daher erhält der Rand im allgemeinen mehr Flüssigkeit als die Mitte, wenn nicht der Strahl der Flüssigkeit durch tiefe Lage, d. h. durch nahes Anbringen des Drehkreuzes über den Spänen und durch spiralförmige Anordnung der Richtung der Ausflußöffnungen reguliert wird.

3. Die Ränderteile der Bildneroberfläche erhalten bei gleicher Lochweite weniger Flüssigkeit als die Mitte infolge des Reibungswiderstandes in den Röhren der Spritzarme.

Rein empirisch sind diese Prinzipien von den Konstrukteuren der Drehkreuze verwertet worden. In der Versuchseisigfabrik des Instituts für Gärungsgewerbe wurde vor Jahren durch F. ROTHENBACH ein kreisförmiges, die Bildneroberfläche darstellendes Auffangbecken konstruiert, welches in genau gleich große konzentrische Kreisflächen durch Metallzwischenräume geteilt ist und die Gleichmäßigkeit der Maischeverteilung durch Auffangen und Messen der auf die gleichen Flächen auffallenden Flüssigkeitsmengen festzustellen erlaubt. Bei einem brauchbaren Drehkreuz müssen gleiche Flächen annähernd gleiche Flüssigkeitsquanten erhalten. Ein gutes Drehkreuz ist eine nahezu ideale Verteilungsvorrichtung, doch muß sie wohl überwacht werden, da jede Nachlässigkeit in der Kontrolle sich durch Störung im Maischeaufguß rächen kann. Der Spritzrader als Verteiler bedienen sich die modernen Aufgußsysteme von FRINGS, Eltville, KLEMMANN-WILKE, Berlin, LÜTZELBERGER, Heilbronn, MARTIN, Duisburg, und POPPER, Prag.

Siebböden als Verteiler im automatischen Aufgußsystem. Die Aufgußsysteme von KLEMMANN-WILKE, Berlin, KUCKHOFF, Eschweiler, LEHMANN, Werdau, MAYER, Speyer, LENZE, Unna, STRUBE, Quedlinburg, haben den Siebboden des Handbetriebs beibehalten, obgleich sie zum Teil wenigstens mit Drehkreuzen arbeiten könnten. Man rühmt dem Siebboden gegenüber dem Spritzrad den Vorzug nach, die Alkoholverdunstung hintanzuhalten, eine Beobachtung, die sich durch die Wärmeisolation des Siebbodens und wohl auch die Erschwerung des Luftdurchzugs durch das Tuch des letzteren erklären läßt. Da der Aufguß der Flüssigkeit im automatischen System nie so schnell wie im Handaufguß erfolgt, so muß der Siebboden bei vollkommen horizontaler Lage ein nicht allzu durchlässiges Tuch aus Sackleinwand tragen, damit der Guß einige Augenblicke Zeit findet, sich über den ganzen Siebboden gleichmäßig zu verteilen, bevor er verschwindet.

Winkelheber nach LEHMANN, Werdau (Abb. 301). Wird der Siebboden zur Verteilung des automatischen Aufgusses verwendet, so müssen die Gußvorrichtungen so konstruiert sein, daß ein großes Quantum Flüssigkeit sich mit einem Male, u. zw. in relativ kurzer Zeit auf den Siebboden ergießt. Diese Bedingung erfüllen unter anderem die LEHMANNschen Hebergefaße mit ihren großen Winkelhebern, welche schnellste Ausflußgeschwindigkeit besitzen und abgeplattete Schenkel haben, damit sie auch bei relativ kleinem Zulauf der Maische noch selbsttätig in Tätigkeit treten können. Aber

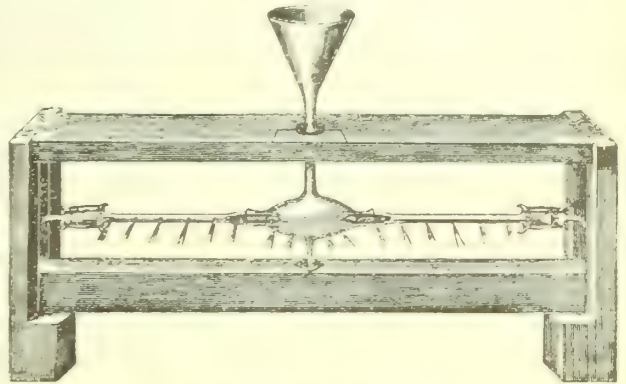


Abb. 300. Spritzrad.

auch für den abgeplatteten Heber gibt es eine bestimmte Größengrenze, bei deren Überschreitung der Heber nicht mehr abhebert, sondern nur überläuft, und die umso höher liegt, je schneller die Zulaufgeschwindigkeit der Maische ist; da nun die letztere in einer gewissen Zeit nur eine bestimmte Höchstgrenze erreichen darf, so hat man sich dadurch geholfen, daß man das Maischegut nach den großen Bildnerhebergefäßen mit längeren periodischen Unterbrechungen fließen ließ durch Einschaltung von Vorhebergefäßen, die mit kleinen Hilfshebern ausgerüstet sind. Diese führen ihren Inhalt von Zeit zu Zeit in raschem Strahl den Haupthebergefäßen zu und sind daher in der Weise, die letzteren zum Ausfließen zu veranlassen (Aufgußsysteme von KLEMMANN-WILKE, Berlin, und LEHMANN, Werdau). Nach einer älteren Konstruktion des LEHMANNschen Systems waren auf den Essigbildnern Holzgefäße mit großen Winkelhebern aufgestellt; diesen floß das Essiggut durch die über den Haupthebergefäßen stehenden Vorhebergefäße periodisch zu. Bei einer Neukonstruktion dieses Systems sind

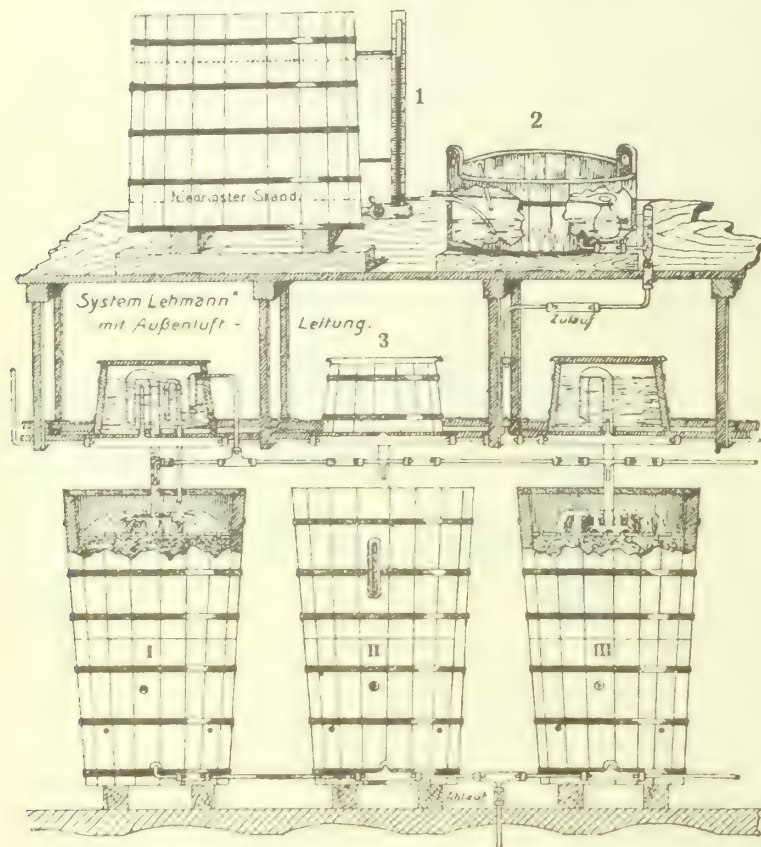


Abb. 301. Automatisches Aufgußsystem LEHMANN, Werdau.

1 Maischebottich; 2 Druckregulator; 3 Hebergefäße; I, II, III Essigbildner.

Glockenheber. An Stelle des einfachen Winkelhebers ist bei dem in der Versuchsanstalt zu Berlin ausgearbeiteten automatischen System KLEMMANN-WILKE der sog. Glockenheber (Abb. 302) in Gebrauch. Er besteht aus einem kurzen, an beiden Seiten offenen Glasrohr, über welches der längere oben geschlossene Abflußschonkel gleichsam glockenförmig gestülpt ist. Die Flüssigkeit steigt von unten in dem inneren Rohr in die Höhe und fließt zwischen innerem und äußerem Rohr nach unten ab. Der Abstand zwischen dem Innenrohr und dem äußeren Mantel ist so berechnet, daß der Querschnitt des durch den Heber fließenden Strahles an allen Stellen der gleiche bleibt, daß mit anderen Worten an keiner Stelle eine Drosselung der Flüssigkeit eintritt. Der Glockenheber besitzt neben großer Stabilität und kleiner Platzbeanspruchung denselben Vorzug wie der abgeplattete Winkelheber, nämlich auch bei einem relativ kleinen Zulauf des Essiggutes noch in Tätigkeit zu treten. So heben z. B. Glockenheber mit einem lichten Rohrquerschnitt bis zu 12 mm noch bei tropfenweisem Zufluß ab.

Automatisches System KLEMMANN-WILKE, Berlin. Das Essiggut fließt aus einem Speisebottich durch ein kleines Filter zunächst nach einem Druckregulator, von hier strömt es durch einen feinen Glashahn, der genaueste Geschwindigkeitsregulierung erlaubt, nach dem kleinen Vorhebergefäß, hier wird der langsame kontinuierliche Zufluß in einen periodischen, entsprechend schnelleren umgewandelt. Die Gasse des Vorhebers füllen nach und nach die unter dem Vorheber befindliche Hauptheberflasche, deren Inhalt sich durch eine gemeinsame Glasrohrleitung in raschem Strom auf eine

die Vorheber weggefallen, und an ihre Stelle ist ein sog. Hilfssaugeheber getreten, der in einem Haupthebergefaß parallel zum großen Hauptheber angebracht wird. Das Essiggut fließt durch kommunizierende Glasrohrleitungen periodisch zu und füllt die Bildnerhebergefäße so weit an, bis der im ersten Hebergefaß jeder Gruppe angebrachte Hilfsheber, der absichtlich am tiefsten steht, von Flüssigkeit überschwemmt wird und abhebert; in diesem Augenblick entsteht, wie beim PFUNDschen Aufgußsystem, in dem zwischen dem kleinen Hilfsheber und dem Hauptheber eingeschalteten Verbindungsrohr eine Saugwirkung, welche zunächst den einen Hauptheber und unmittelbar darauf alle übrigen Heber einer Gruppe zum Ansaugen bringt. Der luftdichte Abschluß der Ausflußschenkel der Heber wird dadurch erreicht, daß sie in ein auf dem Siebboden stehendes, stets mit etwas Maische vom letzten Aufguß gefülltes Tongefäß eintauchen; das letztere trägt eine Reihe kleiner Löcher, durch welche die Maische beim Guß ausstritzt und sich brausenartig über den Siebboden verteilt.

Reihe von Bildnern gleichzeitig ergießt, nachdem die Flüssigkeit den Scheitel des Haupthebers erreicht hat. Die große Heberflasche wird sowohl offen wie geschlossen gebaut; im letzteren Fall entweicht die Luft der Flasche beim Maischezulauf durch ein besonderes Entlüftungsrohr so lange, bis die untere Öffnung des Luftrohrs durch die steigende Maische selbst geschlossen wird. Da nun die eingeschlossene Luft nicht mehr entweichen kann, wird sie bei weiterem Zufluß zusammengepreßt, und die Maische wird gleichzeitig durch den Luftdruck im Schenkel des großen Hebers emporgedrückt, wodurch das Abhebern des großen Hebers erfolgt. Durch Auf- und Abwärtsschieben des Entlüftungsrohrs kann man die Größe der einzelnen Aufgüsse regulieren und nach Bedarf entweder große Güsse mit großen Pausen oder kleine Güsse in kurzen Zwischenräumen aufeinander folgen lassen. Durch Überlaufrohren, sog. Tüllen, ergießt sich das Essiggut aus der Zulaufleitung auf die einzelnen Bildner; durch Auf- und Abwärtsschieben der Tüllen in Korkführungen kann die Überlaufstelle höher oder niedriger gelegt und so der Zulauf zu den einzelnen Bildnern je nach Bedarf verkleinert oder vergrößert werden. Erfolgt die Verteilung der Maische auf die Bildner durch Drehkreuze, so läuft die Flüssigkeit aus den Überlauffüllen direkt in die Drehkreuze; werden Siebböden als Verteiler gewählt, so muß das Füllen in periodischen kleinen Güssen entströmende Maischegut zunächst in großen, auf dem Bildner stehenden Heberflaschen von 10 l Inhalt gesammelt und dann auf einmal in raschem Strahl durch einen Glockenheber von größter Förderwirkung dem Siebboden zugeführt werden.

System THUM, Heilbronn. Während bei dem soeben beschriebenen Aufgussystem der Zulauf der Maische zu einer ganzen Bildnergruppe durch eine gemeinsame Rohrleitung mit kurzen Abzweigungen nach den einzelnen Bildnern erfolgt, führt E. THUM bei seinem automatischen Aufgussystem jedem einzelnen Apparat durch eine besondere Leitung das für ihn bestimmte Maischequantum zu. Die zahlreichen Zulaufrohre werden von einem Zentralgefäß aus gespeist, in welches die Maische periodisch durch Heberwirkung befördert wird. Der zentrale Verteiler ist eine kleine flache Wanne, die im Niveau der darin stehenden Flüssigkeit eine der Zahl der angeschlossenen Bildner entsprechende Anzahl gebogener Ausflußröhrchen trägt, deren Ausflußmenge pro Guß durch Höher- oder Tieferdrehen der gebogenen Enden der Röhrchen reguliert wird. Eine besondere Eigentümlichkeit des THUMschen Systems ist es, daß sich die den Bildnern zugeführten kleinen Maischegüsse nicht direkt in die Drehkreuze ergießen, sondern daß sie zunächst in dem zu einem Hebergefaß umgestalteten Drehkreuztrichter gesammelt und erst nach Füllung des letzteren durch ein Heberrohr den Spritzarmen zugeführt werden, wobei das Hebergefaß mitsamt dem Heber die Drehungen des Spritzrades mitmacht (wegen seiner Form „THUMSche Birne“ genannt). Der plötzliche energische Zufluß der Maische durch den Heber der THUMSchen Birne überwindet den toten Punkt beim Andrehen des Drehkreuzes leicht und rasch.

Zentralsystem von FRINGS, Eltville. Beim automatischen Aufgussystem von H. FRINGS erfolgt der Zufluß des Essiggutes aus geschlossenen Glasflaschen mit Hilfe von kleinen Winkelhebern auf die Drehkreuze der Bildner. Die Flüssigkeit strömt, nachdem sie einen Schwimmregulator passiert hat, durch eine gemeinsame Zuleitung nach diesen Heberflaschen, die sich nunmehr bis zum unteren Ende eines in jeder Flasche verschiebbar angebrachten Entlüftungsrohrs füllen. Ein weiterer Zulauf zu den Flaschen kann nicht mehr erfolgen, sobald die Luft aus der Flasche infolge des Abschlusses des Entlüftungsrohrs nicht mehr entweichen kann. Dadurch, daß man das Luftrohr mehr oder weniger tief, je nach Bedarf, in den Hals einer jeden Flasche hineinschiebt, werden die letzteren verschieden hoch mit Maische gefüllt und so eine individuelle Bildnerbedienung ermöglicht. Sind alle Flaschen einer Gruppe gefüllt, so wird durch Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels im Regulator der Regulatorhahn geschlossen und so der weitere Zulauf zu den Heberflaschen abgesperrt. Die Zeitintervalle, innerhalb deren ein Guß auf den andern folgt, werden durch den sog. Meßregulator bestimmt; es ist dies ein kleines, mit einem Heber versehenes Meßgefäß, das sich in einer ganz bestimmten Zeit, je nach der einstellbaren Geschwindigkeit des Flüssigkeitszulaufs, füllt und hierauf seinen Inhalt in eine größere Heberflasche entleert. Ist letztere nach mehreren Güssen aus dem Meßregulator bis zu ihrem Heberscheitel gefüllt, so fließt sie aus. Sämtliche Heber der Bildnerheberflaschen sind mit dieser Flasche durch eine Luftrohrleitung verbunden; beim Ausfluß der Flasche übt diese durch Vermittlung der Luftleitung eine Saugwirkung auf die Heber der Bildner aus und veranlaßt die Entleerung aller Bildnerflaschen mit einem Male. Der Inhalt der eben erwähnten saugenden Flasche ergießt sich in ein darunter befindliches offenes größeres Hebergefaß, dem die Aufgabe zufällt, den Wechsel des Aufgusses von Maische und Essiggut auf die Bildner zu bewirken: In dem Hebergefaß befindet sich ein Schwimmer, der beim Ausfluß des Gefäßes mit dem Flüssigkeitsspiegel herabsinkt und durch seine Schwere einen Dreiweghahn umstellt, so daß der bisherige Zufluß aus dem Maischebottich abgeschlossen und derjenige aus dem Rückgußbottich geöffnet wird. Nunmehr erfolgt der Zulauf von Essig zu den Bildnerheberflaschen genau in derselben Weise wie vorher der Maischezulauf.

MARTINS H-Hebersystem. MARTIN, Duisburg, verwendet ebenso wie FRINGS luftdicht geschlossene, nur mit einem verschiebbaren Steigrohr zur Entlüftung und zur individuellen Bildnerbedienung versehene Glasheberflaschen. Auch bei diesem System erfolgt der Zufluß der Maische durch eine allen Bildnern gemeinsame Zuleitung. Der gleichzeitige Ausfluß der gefüllten Heberflaschen wird jedoch nicht durch Saugwirkung, sondern durch plötzlichen Maischeüberdruck veranlaßt. Sind nämlich alle Flaschen bis zum Luftabschluß gefüllt, so steigt die weiter zulaufende Flüssigkeit im Hauptzulaufrohr in die Höhe und preßt die in dem letzteren eingeschlossene Luft so weit zusammen, bis ein seitlich am Zulaufrohr angebrachtes, unter Flüssigkeitsverschluß stehendes Ventil dem Überdruck nachgibt und Luft entweichen läßt; durch diese plötzliche Druckentlastung wird der im obersten Teil des Zulaufrohrs angebrachte große Heber, „H-Heber“ genannt, zum Abhebern gebracht, und durch dessen Flüssigkeitsdruck werden die Heber in Betrieb gesetzt.

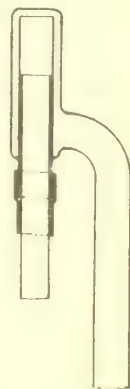


Abb. 302.
Glockenheber.

Von MARTIN stammt die einzige automatische Aufgußvorrichtung, welche genau wie beim Handbetrieb frischwarmen Ablaufessig der Bildner umgehend wieder aufzugießen erlaubt. Die Konstruktion dieser Vorrichtung ist folgende: Beim Ausfluß von Hebergefaßen sinken in diesen befindliche Schwimmer herab und öffnen Wasserleitungshähne, wodurch Wassermotorpumpen in Tätigkeit treten, die den von den Bildnern soeben abgelassenen Essig sofort zum nochmaligen Aufguß wieder in die Höhe pumpen. An Stelle der Wassermotoren können auch Elektromotoren verwendet werden. Ob allerdings dem warmen Ablaufessig ein größerer Wert als Rückguß innewohnt als dem bereits erkalteten, sei dahingestellt.

Aufgußsystem POPPER, Prag. H. POPPER bewirkt den gleichzeitigen Ausfluß seiner geschlossenen Heberflaschen auf die Drehkreuze ähnlich wie LEHMANN, Werdau, durch einen besonderen Saugheber, den sog. Zwillingsheber; dieser besteht aus 2 Hebern, einem größeren und einem parallel dazu angeschmolzenen kleineren Heber. Der letztere fließt, da er etwas tiefer als der erste angebracht ist, zuerst aus, saugt ihn an und erzeugt so gemeinsam mit ihm in der alle übrigen Heber verbindenden Luftleitung einen luftverdünnten Raum, der das Abfließen der übrigen Heber bewirkt. Die individuelle Bildnerbedienung wird bei den POPPERschen Heberflaschen dadurch erreicht, daß das in die Heberflaschen seitlich einmündende Ende der Heber im Innern der Flasche rechtwinklig umgebogen ist, und daß man diesen Winkel in einer Kautschukführung drehen kann. Die Heberflaschen füllen sich alle kommunizierend bis zu einer bestimmten Horizontallinie; sie können jedoch stets nur bis zum Niveau der Ausflußöffnung des Hebers abfließen. Je nachdem man das Winkelrohr des Hebers tiefer oder höher dreht, bleibt ein größerer oder kleinerer Rest des Flascheninhalts bei Entleerung der Flasche zurück. Die Methode der individuellen Bildnerbedienung ist beim POPPERschen System die umgekehrte wie bei den Systemen FRINGS und MARTIN.

Im letzteren Fall füllen sich die Flaschen stets nur bis zu einer bestimmten vorgeschriebenen verschiedenen Höhe und entleeren sich alle restlos, während sie sich beim POPPERschen System zwar bis zum gleichen Niveau füllen, aber verschieden weit ausfließen.

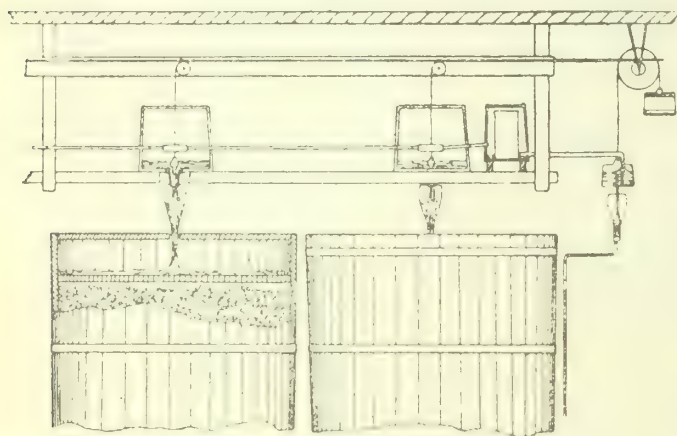


Abb. 303. Aufgußsystem LENZE, Unna i. W.

Sämtliche der soeben beschriebenen Aufgußsysteme bedienen sich der Hebergefaße beim Aufguß des Essiggutes. An Stelle von Hebern verwenden die folgenden beiden Aufgußsysteme Ventile, die durch mechanische Kraft geöffnet werden und sich selbsttätig

wieder schließen, nachdem der Ausfluß der Flüssigkeit aus den Ventilgußgefäßen beendet ist.

Aufgußsystem LENZE, Unna i. W. (Abb. 303). Die Maische verteilt sich durch eine kommunizierende Zulaufleitung auf die Tonkübel einer größeren Bildnergruppe oder eines großen Kammerapparats. Sind alle Kübel bis zu einem bestimmten Niveau gefüllt, so werden die im Boden der Kübel eingeschliffenen Glas- oder Tonestöpselventile mit Hilfe von Schnüren, die an langen Latten über Rollen laufen, hochgezogen, und der Inhalt der Kübel entleert sich in raschem Strahl auf die Siebböden. Das Öffnen der Ventile besorgt entweder ein Arbeiter durch Ziehen an einem Klingelzug oder es wird automatisch in folgender Weise bewirkt: Der letzte Kübel einer kommunizierend verbundenen Gruppe trägt in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels der gefüllten Kübel ein Überlaufrohr; aus diesem ergießt sich nach Füllung der Kübel die überlaufende Maische in ein über Rollen an Schnüren in der Leerlage schwebend gehaltenes hölzernes Hebergefaß, das gleichzeitig durch die Zugschnüre mit den Ventilen der Gußgefäße verbunden ist. Das Gefäß füllt sich, sinkt schwerer und schwerer werdend herab und zieht die Ventile auf. Inzwischen hat es sich bis zum Scheitel des Hebers mit Maische gefüllt; diese fließt durch den Heber ab, und das entleerte, leichter gewordene Hebergefaß wird durch ein Gegengewicht wieder in die Leerlage zurückgebracht. Die Stöpselventile fallen in ihre Ventilöffnung zurück.

Elektromechanisches System STRUBL, Henneberg. Uhrwerk, Elektrizität und mechanische Hebelkraft dienen dem Betrieb dieses automatischen Aufgußsystems. In den Ventilgußgefäßen, die ihre Güsse auf die Siebböden der Bildner entleeren, befinden sich an Stelle der LENZESchen Stöpselventile Plattenventile. Sie sind an Schnüren befestigt, die über Wellen laufen. Ein Elektromotor dreht die Wellen einmal in der einen, einmal in der andern Richtung und bewirkt so das Öffnen und Schließen der Ventile. Die Aufgußflüssigkeit gelangt aus einem großen Vorratsbottich zunächst in kleinere Meßgefäße, von hier aus durch eine kommunizierende Rohrleitung nach den Gußkübeln der Bildner. Während des Zulaufs der Flüssigkeit zu den Meßgefäßen bleibt der Ablauf zu den Gußkübeln geschlossen. Nach Füllung der Meßgefäße wird ihr Zulauf geschlossen und ihr

Ablauf geöffnet, so daß die Flüssigkeit ausfließen und sich auf die Bildnergußgefäße verteilen kann. Sind diese gefüllt, so wird der Ablauf der Abmeßgefäße geschlossen und der Zulauf aus dem Speisebottich nach diesen Gefäßen wiederum geöffnet; gleichzeitig erfolgt der Guß aus den Gußkübeln auf die Siebböden der Bildner durch Öffnung der Plattenventile. Das Schließen und Öffnen der Zu- und Ablaufleitungen der Meßgefäße wird durch Hebel und Gewichte bewirkt, die zu bestimmten Zeiten durch elektrische Kraft ausgelöst werden. Die Zeiten für das Öffnen und Schließen der Ventile und die Drehung der Wellen bestimmt ein Uhrwerk, das nach Art eines Stunden-schlagwerks wirkt.

Kippvorrichtungen. Eine direkte Nachahmung des Handaufgusses hat sich in den Kipptrögen erhalten, die bei den Aufgußsystemen von MAYER, Speyer, KUCKHOFF, Eschweiler, und CLASING & GIELSDORF, Paderborn, an Stelle der Gußkübel die rasche Beförderung des Essiggutes auf die Siebböden besorgen.

Beim MAYERSchen Aufgußsystem ist über jedem Bildner ein Kipptrög angebracht. Dieser besteht aus einem Holzkasten, der in Holzlagern um eine Achse drehbar ist. Durch einen langen Hebel mit schwerem Gewicht am Ende wird er in schräger Lage gehalten, so daß die in den Trög einfließende Maische durch das im vorderen Teil des Bodens angebrachte Ausflußloch zunächst nicht abfließen kann. Hat sich eine bestimmte Maischemenge angesammelt, so bekommt der Trög das Übergewicht und kippt nach vorn um; die Maische ergießt sich nunmehr durch die weite Abflußöffnung des Troges auf den Siebboden des Bildners. Nach Entleerung kippt das Gefäß infolge seines Schwergewichts in die Leerlage zurück. Die Maische fließt aus dem Speisebottich zunächst nach dem Verteiler, einem Kipptrög mit einer Anzahl von Scheidewänden, die kommunizierend verbunden sind. Jede der durch die Scheidewände getrennten kleinen Abteilungen des Verteilungstroges hat ihre besondere Ausflußöffnung, ist der Trög bis zu einer bestimmten Höhe mit Maische gefüllt, so kippt er nach vorn über, und die Maische ergießt sich aus jeder der Ausflußöffnungen in gleicher Menge in die darunter befindlichen Trichter, an welche sich die nach den einzelnen Bildnerkipptrögen herabführenden Zulaufleitungen anschließen.

Beim KUCKHOFFSchen Kippheber-System befindet sich im Kipptrög an Stelle der einfachen Ausflußöffnung ein weiter Heber, der so weit aus der im Trög sich ansammelnden Maische herausragt, daß sein Scheitel erst beim Überkippen des Troges überschwimmt und zum Abhebern des Inhalts gebracht wird.

Der Kipptrög des CLASING & GIELSDORFSchen Aufgußsystems (Abb. 304) ist im Innern der Bildner auf dem Siebboden angebracht. Beim Umkippen ergießt sich die Maische über den schrägen Rand des Troges auf den Siebboden *a-b*. Der Trög *l* wird nach dem Kippen durch ein Gegengewicht, welches über Rollen *g* an Schnüren *f* läuft, in die Leerlage zurückgebracht.

Alle Kipptröge haben gegenüber den Hebergefäßen den Vorzug, daß sie genau wie beim Handguß das Essiggut sehr rasch auf den Siebboden ausschütten und so eine besonders gute Maischeverteilung gewährleisten; ihre Nachteile liegen in einer mehr oder weniger raschen Abnutzung aller beweglichen Teile.

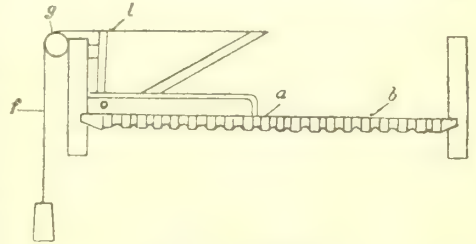


Abb. 304. Kipptrög.

Allgemeine Betrachtungen über die automatische Aufgußweise.

Die Ersparnis an Arbeitslöhnen und die geringere Abhängigkeit des Fabrikanten von den Arbeitern sind zweifellos die größten Vorzüge des automatischen Betriebs gegenüber dem Handbetrieb, abgesehen von der großen Gleichmäßigkeit des Tag und Nacht ununterbrochen fortlaufenden Aufgusses, der den Essigbakterien vielleicht zuträglicher ist als der dauernde Wechsel zwischen alkoholhaltiger Maische und fertigem Essigaufguß, sowie zwischen forciertem Tagesaufguß und nächtlicher Ruhepause. Die von den Praktikern zuweilen behauptete Erhöhung der Leistung beim Wechsel von Maische und Rückguß im Vergleich zu der sog. kombinierten oder gemischten automatischen Maische ist jedenfalls unbewiesen und läßt sich auch vom biologischen Standpunkt nicht einsehen. Trotzdem haben verschiedene Erfinder besondere Mühe darauf verwendet, den Wechsel von Maische und Rückguß in ihren automatischen Systemen zu verwirklichen. Ein weiterer Vorzug der automatischen Aufgußweise liegt darin, daß weniger Maische durch Verschüttung verloren geht und daß die Verdunstungsverluste kleiner sind als beim Handbetrieb, da die Bildner im ersteren Fall nicht geöffnet zu werden brauchen; ja die Konstruktion der Kondensationssysteme ist erst durch Einführung des automatischen Betriebs

möglich geworden. Die Nachteile der automatischen Betriebsweise liegen in der Notwendigkeit einer regelmäßigen exakten Überwachung der Apparatur seitens eines sachverständigen Betriebsleiters und in den zuweilen auftretenden, schwer zu beseitigenden Störungen im System. In der Regel lassen sich im letzteren Fall einzelne, besonders stark in Mitleidenschaft gezogene Apparate nur mit größeren Umständen individuell bedienen oder die Störung überträgt sich gleich auf ganze Bildnergruppen, wenn nicht gar auf den Gesamtbetrieb; größere Schädigungen und Verluste sind in allen diesen Fällen unvermeidlich.

Wärmeverhältnisse und Temperaturregelung in Schnelllessigfabriken. Der im Betrieb befindliche Essigbildner ist dem Körper eines wechselwarmen tierischen Organismus vergleichbar: Stets erhebt sich die Innentemperatur um einen gewissen, der Höhe der Verbrennungswärme, mithin der Oxydationsleistung pro Zeiteinheit entsprechenden Betrag über die Temperatur seiner Umgebung, und sie steigt und fällt regelmäßig, wenigstens innerhalb bestimmter Grenzen, mit schwankender Außentemperatur. Bei Oxydation von 1 l 100%igem Alkohol zu Essigsäure werden 1930 W. E. frei; verarbeitet z. B. ein großer Bildner täglich 4 l reinen Alkohol, so beträgt die Wärmeproduktion 7720 W. E.; dazu kommen noch diejenigen unbestimmten und variablen Wärmemengen, die auf Rechnung von Überoxydation und anderen noch unbekannten biologischen Vorgängen zu setzen sind und allerdings gegenüber der großen Wärmeentwicklung durch Alkoholoxydation in den Hintergrund treten. Der größte Teil dieser erzeugten Wärme geht durch Ausstrahlung, d. h. durch Wärmeabgabe der Oberfläche des Bildners an die kühlere Außenluft verloren. Nicht unbeträchtliche Wärmemengen werden durch die mit niedriger Temperatur in den Bildner eingeführte und mit erhöhter Temperatur aus dem Bildner ausfließende Aufgußflüssigkeit entfernt. Auch die kalt einströmende und warm entweichende Zugluft des Bildners entführt kleine Mengen Wärme. Durch Verdunstung von Wasser, Alkohol und Essigsäure endlich werden gewisse Anteile der erzeugten Wärme gebunden.

Der rationell arbeitende Fabrikant wird darauf bedacht sein, möglichst optimale Bildnertemperaturen einzuhalten. Er wird dabei folgende Gesichtspunkte berücksichtigen müssen:

a) Hohe Bildnertemperaturen werden im allgemeinen erzielt, wenn man große, besonders breite, dickwandige Bildnertypen verwendet (relativ geringe Wärmeausstrahlung) und niedrigprozentige Essige (8–10%) erzeugt (höchste Oxydationsleistung), wenn man ferner die Bakterien mit anorganischen und organischen Nährstoffen reichlich ernährt (starke Zellvermehrung und Enzyymbildung) und endlich bei automatischer Aufgußweise ein nicht allzu großes Flüssigkeitsquantum durch die Bildner fließen läßt (verringerte Abkühlung des Bildnerinnen) sowie die Essigstube warm hält (verlangsamte Wärmeausstrahlung).

b) Umgekehrt werden niedrige Temperaturen erzielt, wenn man mit kleinen Bildnern arbeitet, hochprozentigen Essig gewinnt, den Bildnerlutzug einschränkt, täglich große Flüssigkeitsmengen, d. h. also viel kalten Essig in Verbindung mit Maische durch die Apparate rieseln läßt, und für kühle Fabrikräume sorgt.

Ausbeuten in Schnelllessigfabriken. Wie eingangs erwähnt wurde, ist bisher der wirkliche Verlauf des biologisch-chemischen Prozesses, der die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure bewirkt, wissenschaftlich nicht klargestellt worden. Es wird daher bis auf weiteres bei Berechnung der Ausbeuten die einfachste wahrscheinlichste Formel zugrunde gelegt, daß 1 Mol. Alkohol 1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Wasser unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff liefert. Aus dieser Formel

ergibt sich, daß 100 kg reiner 100% iger Alkohol theoretisch 130 kg reine Essigsäure liefern können.

Da es Brauch geworden ist, den Alkohol von Maische und Essig analytisch stets in Volumprozenten, den Säuregehalt dagegen in Gewichtsprozenten, bezogen auf ein bestimmtes Volumen, zu ermitteln, so hat man die Literzahlen für Alkohol mit den Kilozahlen der Essigsäure in Beziehung zu bringen. 1 l Alkohol könnte theoretisch bis zu 1,04 kg Essigsäure liefern. Diese 100%ige Ausbeute wurde in der Praxis jedoch noch niemals erreicht. In den allergünstigsten Fällen sind bei exakten Bilanzversuchen in der Versuchsanstalt des Verbandes Deutscher Essigfabrikanten am Institut für Garungsgewerbe zu Berlin Ausbeuten von 80–90%, in normal guten Fällen in der Praxis 70% festgestellt worden, während Ausbeuten von 50–60% des Rohmaterials Alkohol nicht zu den Seltenheiten gehören. Zu diesen Angaben sei bemerkt, daß die Ausbeutezahlen rein rechnerisch betrachtet umso schlechter werden, je kleiner die Alkoholleistung eines Betriebs ist, da erfahrungsgemäß mit Abnahme der Alkoholleistung der Betriebsverlust sich nicht im selben Verhältnis vermindert, das Ausbeuteverhältnis sich mithin bei geringerer Leistung scheinbar ungünstiger stellt. Es ist aus diesen Gründen richtiger, bei Angaben über Ausbeutebestimmungen die prozentualen Verhältnisse ganz aus dem Spiel zu lassen und nur die absoluten Fabrikationsverluste pro Bildner und Tag in kg reiner Essigsäure anzugeben.

Die Verluste in Essigfabriken setzen sich aus 2 Faktoren zusammen:

1. Verlust während der eigentlichen Fabrikation (biologisch-chemischer Gärungsverlust, Verdunstungs- und Verschüttungsverlust).
2. Verlust auf Lager (Schwand und Leckage).

Die Verluste nach 1 können auf direktem Wege ermittelt werden:

Man bestimmt während eines längeren Zeitraums (mindestens 14 Tage lang) mit größter Genauigkeit sämtliche aufzugebene Maische, sowie den ganzen in dieser Zeit wiedergewonnenen Essig der Menge nach mit Hilfe genau geeichter Gefäße und untersucht gleichzeitig täglich Maische und Ablaufessig auf ihren Säure- und Alkoholgehalt. Hat man z. B. auf 30 Bildner in einem Tag 1000 l Maische mit einem Alkoholgehalt von 10% und einem Säuregehalt von 1,5% = 100 l Alkohol + 15 kg Säure aufgegeben und 980 l Essig von 10,3% Säure und 0,2% Alkohol wieder gewonnen, während man theoretisch 1027 l Essig und 100,94 kg Essigsäure + 1,96 l Alkohol wiedererhalten sollte, so beträgt der reine Flüssigkeitsverlust in diesem Fall 4,6% und der absolute Verlust 16 kg Essigsäure für 30 Bildner = 0,5 kg Essigsäure pro Bildner und Tag; in Prozenten des verbrauchten Alkohols bzw. der daraus theoretisch gewinnbaren reinen Säure ausgedrückt, würde dieser Verlust einer Ausbeute von ca. 84% entsprechen. Nach der soeben beschriebenen Methode können nur die Verluste nach 1 bestimmt werden, für die Ermittlung des Gesamtverlustes einer Fabrik dagegen (1 + 2) kann nur die indirekte Ausbeutefeststellung herangezogen werden, die darauf beruht, daß man bei Beginn und am Ende einer bestimmten Zeitperiode (eines Monats, Vierteljahrs oder eines Jahres) je eine genaue Aufnahme des gesamten Bestandes der Fabrik vornimmt und nach Ausführung der notwendigen analytischen Untersuchungen die in der Gesamtanlage vorhandenen kg Säure und l Alkohol ausrechnet, unter Berücksichtigung des während der Ausbeuteperiode neu aufgenommenen Alkohols einerseits und der verkauften Säure andererseits. So läßt sich aus dem Bestand die Ausbeute sowohl wie die Leistung der betreffenden Fabrik für den gesamten Zeitraum berechnen.

Die Verluste in Schnellseßfabriken setzen sich zusammen aus den in ihren Bedingungen noch wenig aufgeklärten biologischen Verlusten (der sog. Überoxydation), deren Endprodukt Kohlensäure ist (bei normalem Fabrikationsgang sind 0,0–2% in den Bildnerabgasen nachweisbar), ferner aus dem zuweilen bei Überanstrengung der Bildner durch Aufguß von zuviel Alkohol auftretenden Acetaldehyd, endlich aus den durch Verdunstung während der Fabrikation und auf Lager (Schwand) verursachten Alkohol- und Essigsäureverlusten. Diese können bei hoher Bildnertemperatur und starkem Luftzug sowie bei Gebrauch von porösen Apparaten nicht unbeträchtlich sein, wie chemische Untersuchungen der Bildnerabgase erwiesen haben, die H. WÜSTENFELD in der Versuchseßigfabrik des Verbandes Deutscher Essigfabrikanten ausgeführt hat.

Kondensation. In richtiger Erkenntnis der Werte, die dem Fabrikanten durch Verdunstung alljährlich verlorengehen, ist man schon seit langem bestrebt, die in den Abgasen gelösten Alkohol- und Essigsäuremengen wieder zu gewinnen. Der erste diesbezügliche Vorschlag stammt, wie A. SCHROHE in der *D. Essig* 1914, 317, berichtet, aus dem Jahre 1831. Erst in neuerer Zeit sind jedoch Kondensationssysteme von Bedeutung konstruiert und mit Erfolg in Schnellseßfabriken eingerichtet worden. In erster Linie ist hier ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Alkohol und Essigsäure durch Lösung in feinem kalten Wasserstaub, erzeugt durch Streudüsenwirkung, zu nennen, das der Firma A. MARKTSCHÉFFEL in Zusambrück im Jahre 1911 (*D. R. P.* 252150) patentiert worden ist (Abb. 305).

Große Holzrohre von viereckigem Querschnitt *R* aus säurefestem Holz (Pitchpine) ziehen sich über die einzelnen Bildner entlang; in diese münden kurze Glasrohrstützen *G*, welche die Bildnerluft den Holzrohren zuführen. Die letzteren sammeln sich in einem gemeinsamen großen Hauptkanal *K*. Schon in den Holzrohren bildet sich ein hauptsächlich aus ca. 10–11% Essigsäure bestehendes Kondensat, das teilweise in die Bildner zurückfließt. Die Abgase treten aus dem Sammelkanal in einen Vorkühler *L* aus Ton (Linsenkühler) ein, der dauernd von kaltem Wasser umspült wird. Hierauf

wirkung Von einer restlosen Kondensation kann bei diesem Verfahren nicht die Rede sein, vor allem enthält die aus dem Essig entweichende Luft immer noch Essigsäure in kleinen Mengen. Wegen der geringen Flüchtigkeit der letzteren ist jedoch dieser Verlust gegenüber der Ersparnis an Alkohol unwesentlich. Wichtig ist bei dem Verfahren von A. MUTH, daß die Saugwirkung genügt zur Ansaugung des zur Oxydationsarbeit der Essigbakterien notwendigen Luftquantums bzw. eines Überschusses an Luft. Ist die Saugleistung der Apparatur zu gering, so leiden die Bildner Mangel an Sauerstoff, und ihre Oxydationsleistung geht zurück.

Eine ähnliche Kondensationswirkung wird erreicht, wenn man nach dem in der Versuchsessigfabrik am INSTITUT FÜR GÄRUNGSGEWERBE ausprobierten Verfahren die Abgase der Bildner durch lange Glasrohre leitet und die letzteren in einen Essigbildner einführt, der ausschließlich mit kaltem alkoholfreiem Lageressig bedient wird. Die aus diesem „Kondensationsbildner“ gekühlt entweichenden Abgase haben ihren Alkohol an die Essigspäne abgegeben, woselbst er durch die auf den Spänen lebenden Essigbakterien zu Essigsäure oxydiert wird. Die Abgase können auch bei diesem Verfahren nur noch eine kleine, der Alkohol- und Essigsäuretenion der Kondensationsflüssigkeit und deren Temperatur entsprechende Menge von Essigsäure gelöst enthalten, wenn sie den Kondensationsapparat verlassen.

Die nämliche Kondensationswirkung erzielte in den Vierzigerjahren des 19. Jahrhunderts KNAPP durch seine vielbesprochene künstliche Abwärtslüftung der Essigbildner, die er mit Hilfe eines BADEPSCHEN Glöckengebläses erreichte und an deren Stelle heute HEINRICH FRINGS, Eltville, Elektroventilatoren verwendet. Die umgekehrte Lüftungsmethode hat vor der natürlichen den Vorzug, daß der Alkohol der warmen alkoholreichen oberen Bildnerschichten den unteren kühleren alkoholärmeren und entsprechend essigsäurereichereren Teilen der Bildner zugeführt und hier größtenteils niedergeschlagen wird.

2. Weinessigherstellung nach dem Orleansverfahren. Die feinsten Qualitätsessige in Deutschland und vor allem in Frankreich, in erster Linie Weinessige, wurden in früheren Zeiten und auch heute noch nach dem alten langsamen Verfahren mit ruhenden Maischen gewonnen, obgleich man jetzt vielfach auch auf Schnelllessigbildnern Weinessig erzeugt. Zwei Gründe sind es hauptsächlich, die dieser an und für sich weniger produktiven Fabrikationsmethode einen dauernden, wenn auch bescheidenen Platz in der Gärungsessigindustrie sichern.

1. Bei Verarbeitung extraktreicher Qualitätsessige können die infolge Verwendung niedrigprozentiger extraktreicher Maischen leicht eintretenden Verschleimungen durch Reinigung und Desinfektion der Gefäße ohne Schwierigkeiten beseitigt werden, während die Verarbeitung derartiger Essige auf Schnelllessigapparaten infolge der starken Bakterienentwicklung eine verhältnismäßig rasche Verschleimung der Siebbodenlöcher, der Aufgußspritzzäder sowie der Späne der Bildner zur Folge hat. Ihre Begleiterscheinung sind chronische Betriebsstörungen, zu deren Beseitigung man oft gezwungen ist, nach verhältnismäßig kurzer Zeit die Bildnerfüllung vollkommen zu erneuern.

2. Der Gärungsprozeß verläuft wegen der kleinen Oxydationsoberfläche der ruhenden Flüssigkeiten beim Orleansverfahren wesentlich langsamer und bei niedrigeren Temperaturen als beim Schnelllessigverfahren. Den gärenden Maischen wird daher mehr Zeit zur Aromabildung gelassen, und außerdem bleiben die leicht flüchtigen Aromastoffe der Gärung in Lösung, während sie in den Schnelllessigbildnern unter dem Einfluß von Wärme und Luft zum Teil durch Verdunstung verlorengehen. Die Produkte des alten Verfahrens sind mithin wertvoller als diejenigen des SCHÜZENBACH-Verfahrens, wenigstens im ungelagerten Zustand. Diesen großen Vorzügen, zu denen noch der Vorteil besserer Ausbeuten kommt, steht nur der allerdings schwer wiegende Nachteil gegenüber, daß die Alkoholleistung pro Raumeinheit

wesentlich kleiner als beim SCHÜZENBACH-Verfahren ist und daß sich höhere Säuregrade (beispielsweise von 8 – 10 % ab aufwärts), die auf Schnelllessigbildnern spielend leicht zu gewinnen sind, nach dem langsamen Verfahren nur mit großer Mühe, meist überhaupt nicht erreichen lassen.

Die Gründe für die Tatsache, daß man nach dem ruhenden Verfahren nicht dieselben hohen Säuregrade gewinnen kann, sind nicht aufgeklärt; es läßt sich nur die Vermutung aussprechen, daß die weit ausgebreitete luftberührte Oxydationsoberfläche der Späne, auf der die Bakterien einander keine gegenseitige Konkurrenz bereiten, und die leichtere Möglichkeit, optimale Temperaturen einzuhalten, nicht nur für die Schnelligkeit der Säurebildung, sondern auch für die Höhe des erreichbaren Säuregrades ausschlaggebend ist oder daß diejenigen Bakterienrassen, welche in den Schnelllessigbildnern die günstigsten Lebensbedingungen finden, die leistungsfähigsten sind.

Apparate und Fabrikationsweise des Orleansverfahrens sind heute noch im großen und ganzen dieselben geblieben wie in alten Zeiten. Reihenweise und terrassenförmig liegen die Orleansfässer aufgetürmt übereinander, alle mit Ablaufhahn oder Schwanenhals zum Ablassen des fertigen Weinessigs und womöglich mit Trichterrohr aus Glas, Hartgummi oder Zinn zum Einfüllen neuer Maische versehen; je ein Luftloch an der vorderen und hinteren vertikalen Bodenfläche des liegenden Fasses sowie auf dem höchsten Punkt des Faßbauches dienen der Lufterneuerung. Zweckmäßig werden diese Luftöffnungen mit Fliegengaze verschlossen, um das Eindringen der Essigfliege zu verhindern. Ein im Faß angebrachtes Thermometer zeigt die jeweilige Temperatur der gärenden Maische an. Vielfach ist es Brauch, das obere Luftabzugsloch des Fasses mit einer schräg gestellten Schiefer- oder Glasplatte zu bedecken. Beschlägt sich diese mit Tau, so ist dies dem Praktiker ein willkommenes Zeichen starker Gärung.

Zur Füllung der Kufen dienen Maischen, die aus einem Gemisch von fertigem Weinessig und frischem Wein (bei Verschnittweinessigen aus Gemischen von Wein mit Spritessigmaischen) bestehen. Man verwendet je nach dem Belieben der Fabrikanten Maischen von 2 % Säure + 4 % Alkohol, 3 % Säure + 3 % Alkohol, 4 % Säure + 2 % Alkohol sowie andere, auch höherprozentige Zusammensetzungen und erzielt daraus Weinessige von mindestens 5–6 % Säuregehalt. Der größte Gärungseffekt wird erreicht, wenn man die Fässer nur halb voll Flüssigkeit füllt, da in diesem Fall die Oxydationsfläche, bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen, am größten ist.

Nach Füllung der Fässer wird die Gärstube auf eine Temperatur von mindestens 20° gebracht. Der Inhalt der Fässer überzieht sich bei normalem Fabrikationsverlauf nach wenigen Tagen mit einer Essighaut; die Temperatur im Innern steigt um 2–3° über die Außentemperatur. Die Erwärmung ist ein Symptom beginnender Essiggärung. Die Zeitdauer bis zur Fertigstellung des Essigs kann mehrere Wochen betragen. Von Zeit zu Zeit sinkt die immer dicker werdende Haut zu Boden, und eine junge Haut tritt an ihre Stelle. Die Essiggärung ist beendet, wenn der Alkoholgehalt der Flüssigkeit bis auf einige Zehntel- % verbraucht ist und sich die abzüglich des Verlustes äquivalente Menge Essigsäure gebildet hat. Absichtlich vermeidet man eine restlose Vergärung des Alkohols, um bei der nachfolgenden mehrmonatigen Lagerung ein feineres Aroma durch Bildung von Bukettstoffen zu erzeugen. Nunmehr werden die Fässer entweder ganz entleert, frisch gereinigt und von neuem beschickt, oder es wird nur ein Teil des fertigen Weinessigs abgelassen (ca. 10 l auf einmal) und durch weiteren Zusatz von Wein oder Weinmaische ergänzt, bis auch nach diesem, in gewissem Sinn kontinuierlichen Verfahren nach einiger Zeit eine Verschleimung, Kahlhefektion oder eine natürliche Anhäufung der Bakteriensedimente die Reinigung von Grund auf empfehlenswert macht.

Auf jeden Fall muß, wie schon erwähnt, der Gärungsprozeß kurz vor vollkommener Beendigung unterbrochen werden; denn einerseits liegt die Gefahr nahe, daß Essigsäure durch die Bakterien auf-

gezehrt wird, sobald Alkoholmangel eintritt, andererseits lehrt die Erfahrung, daß mit dem Verschwinden der letzten Alkoholreste eine auffallende plötzliche Verschlechterung der Qualität des erzeugten Produkts Hand in Hand geht, die in einer Wiedervernichtung der erzeugten Aromastoffe ihre Erklärung findet.

In südlichen warmen Ländern betreibt man die Weinessigfabrikation zuweilen nur im Sommer, u. zw. im Freien. Die Gärungsfässer lagern dort bei warmer Temperatur, der Säuerung überlassen, auf dem sog. „Essigfelde“.

Pasteurverfahren. Die von L. PASTEUR den Weinessigfabrikanten empfohlene Abänderung des alten Orleansverfahrens bestand vor allem in einem andersartigen Bau der Gärgefäße; PASTEUR nahm nicht liegende Fässer, sondern aufrechtstehende, flache, mit einem Deckel bedeckte Gärkufen; diese tragen Zulauföffnung und Ablaufrohr für Maische und Essig, sowie Luftlöcher in derselben Anordnung wie die Orleansfässer. Die Kufen werden nicht allzu hoch mit Weinmaische angefüllt; da infolgedessen die Oxydationsoberfläche im Vergleich zum Maischequantum relativ größer ist als bei den Orleansfässern, kann der Gärungsprozeß wesentlich beschleunigt werden. PASTEUR lehrte die Orleansessigfabrikanten noch einen andern wichtigen Kunstgriff, nämlich die Übertragung kleiner Hautstücke von Essigbakterien von einer gärenden Gruppe auf die andere, u. zw. unter Anwendung pasteurisierter, d. h. durch Erhitzung auf 50–60° praktisch keimfrei gemachter Weinmaischen. Er schlug den Fabrikanten ferner vor, besonders akklimatisierte, d. h. an hohe Säureprozentage systematisch angepaßte Essigbakterien, die vorher auf künstlichen Nährflüssigkeiten gezüchtet worden waren, zu verwenden; aus den Zuchtgefäßen wurden die Bakterienhäute auf die neu gefüllten Fabrikationsbottiche übergeimpft. Die Gärung setzt nach diesem Übertragungsverfahren wesentlich früher ein, so daß viel Zeit erspart wird.

PASTEUR hat damit den Grundstock für den späteren Ausbau der Reinzucht gelegt; ja seine Methode war schon eine Art „natürlicher Reinzucht“; sie unterscheidet sich von der modernen Reinzucht nur dadurch, daß der Fabrikant damals noch nicht mit planmäßig ausgewählten Rassen, die künstlich aus einer Zelle isoliert wurden, arbeitete, sondern daß er nur den zufällig aus der Luft oder aus dem fertigen Essig sich einfindenden entwicklungs- und säuerungskräftigsten Rassegemischen den Weg zu einer schnellen Entwicklung vorbereitete, so daß die eigentlichen Gärungsschädlinge, wie Kahlhefen, Schleimbakterien, und vor allem die im langsamen Verfahren besonders häufig auftretenden Essigälchen unterdrückt werden konnten. Die moderne Reinzucht hat dasselbe Endziel im Auge: größte Betriebssicherheit, Vermeidung von Störungen durch Infektion, Gleichmäßigkeit und Güte in der Qualität und Menge der gewonnenen Produkte. Die Reinzucht läßt sich beim alten, langsamen Verfahren in der Praxis ohne besondere Schwierigkeiten durchführen, wenn man die Gär- und Lagergefäße durch Dampf, heißen Essig oder auch auf kaltem Wege durch Verwendung von Desinfektionsmitteln sterilisiert und jeden neuen Fabrikationsgang nur mit pasteurisierten Maischen beginnt. Eine wesentliche Erleichterung in der Reinerhaltung der Gärgefäße bietet die neuerdings aufgekommene Verwendung von säurefesten Steinzeugkufen mit aufgeschliffenem Deckel. Diese sind viel leichter keimfrei zu halten als Holzgefäße.

Ein bewährter Essigbakterienstamm ist in Reinzucht seit Jahren in der Praxis eingeführt worden, das eingangs erwähnte *Bacterium Orleanense*, das große Vorzüge im Wachstum (trockene festzusammenhängende dünne Decken), Schnelligkeit der Säurebildung und Säurewiderstandsfähigkeit besitzt und den gewonnenen Essigen klares Aussehen und gute Qualität verleiht. Es wird die zukünftige Aufgabe der praktischen Forschung sein, weitere wertvolle Bakterienrassen aufzufinden, sie rein zu züchten und in die Betriebe einzuführen.

Haltbarkeitsfragen. Auf ein Moment ist bei der Gewinnung von Qualitätse ssigen ein besonderes Schwergewicht zu legen, auf die Fabrikation haltbarer Produkte. Die nährstoffreichen Erzeugnisse der Qualitätse ssigindustrie neigen zu nachträglicher Entwicklung von Organismen, die Aussehen und Aroma des Essigs herabsetzen, die vor allem die Essigsäure durch Oxydation im Laufe längerer Zeit vollkommen zerstören. Hier hat in erster Linie die Reinzucht einzugreifen. Bei der Fabrikation müssen die erwähnten minderwertigen Organismen vollkommen durch absolute Reinzucht ausgeschaltet werden; in zweiter Linie kommt eine lange Lagerzeit sowie die Pasteurisation und Filtration der gewonnenen Essige in Betracht. Endlich wird darauf Bedacht zu nehmen sein, daß eine nachträgliche Infektion

nicht wieder eintreten kann. Ebenso wie Wein müssen auch Qualitätsessige stets unter luftdichtem Abschluß gehalten, vor allem aber möglichst hochprozentig gewonnen und in den Handel gebracht werden, da die Essigsäure selbst der beste Schutzstoff gegen Wiederinfektion ist.

Anderer Qualitätsessige.

Bier- und Malzessige. Die alte Bieressigbereitung hat in Deutschland, wie eingangs erwähnt, mit Zunahme der Reinzucht in Brauereien mehr und mehr an Bedeutung eingebüßt, da der Rohstoff dieser Fabrikation, das sauergewordene Bier, heutzutage immer seltener zu haben ist. Der Bieressig wurde früher hauptsächlich nach den für Wein beschriebenen langsamen Gärungsmethoden hergestellt. Auch die Malzessigbereitung in England infolge der durch steuerliche Maßnahmen unerschwinglich gewordenen Spirituspreise zu hoher Blüte gelangt — hat in Deutschland bis in die neueste Zeit hinein keinen festen Fuß fassen können und ist bisher von ganz untergeordneter Bedeutung geblieben, trotz der feinen Qualität der aus den Malzweinen erzeugten Essige.

Das Ausgangsmaterial, das helle oder dunkle Darrmalz, sowie den vergorenen Malzwein erzeugt der Essigbrauer in ganz ähnlicher Weise wie der Brauer. Es besteht nur der einzige Unterschied, daß der Maischprozeß unter möglichstster Erhaltung der nachverzuckernden Kraft der Diastase vorgenommen wird, mit anderen Worten, daß die fertigen Maischen entweder überhaupt nicht gekocht werden, oder daß sie nach dem Aufkochen einen nochmaligen kleinen Malzzusatz, am wirksamsten in Form von 2% Grünmalz, erhalten. Beim Maischen hält der Essigbrauer diejenigen niedrigen Verzuckerungstemperaturen ein, welche die höchsten Ausbeuten an vergärbarem Zucker aus den Kohlenhydraten des Malzes gewährleisten; die gewonnenen Würzen werden ohne Hopfenzusatz mit hochvergärenden Hefenrassen möglichst weitgehend vergoren, um aus den Kohlenhydraten des Malzes die der theoretischen Ausbeute am nächsten kommende Alkoholmenge zu erzielen; je höher der Alkoholgehalt der Malzwürze, umso hochprozentiger wird der fertige Malzessig.

Der vor der Weiterverarbeitung in Klärfässern gut abgelagerte sog. „Malzwein“ wird nach dem für die Weinessigfabrikation beschriebenen langsamen Verfahren (in Orleans- oder Pasteurkufen) in Essig umgewandelt. Das Schnellessigverfahren kommt für die Malzessigbereitung wegen der besonders starken Verschleimung der Späne weniger in Betracht, obgleich man die Schleimbildung durch Aufguß stark alkoholhaltiger (10–12%) Malzwürzen ganz wesentlich herabdrücken kann. In den Ländern mit englischer Sprache gewinnt man den Malzessig vielfach nicht nach dem ruhenden Verfahren, sondern nach einem dem Schnellessigverfahren ganz ähnlichen Gärprozeß, auf Generatoren von außerordentlich großen Dimensionen, die mit porösem Füllmaterial (vielfach Holzklötzen) beschickt sind. Ein bestimmtes großes Quantum Malzwein wird in ununterbrochener Folge mit Hilfe von großen Spritzrädern, die durch Maschinenkraft in dauernder langsamer Drehung gehalten werden, auf die Generatoren verteilt. Der große Unterschied zwischen diesem englischen Generatorverfahren, das in England gleichzeitig mit dem SCHÜZENBACH-Bildner auftauchte und einem Engländer HAMS patentiert wurde, besteht darin, daß die Maische bei einem Durchgang noch nicht ganz fertigen Malzessig liefert, sondern mit Hilfe von Pumpen wiederholt auf den Bildner zurückgegossen wird, bis zur vollkommenen Verarbeitung des Alkohols. Hierauf wird das Fertigprodukt abgelassen und der Generator mit neuer Malzmaische beschickt.

Getreideessig. Dem reinen Malzessig nahe verwandt und in der Qualität von ihm kaum zu unterscheiden ist der Getreideessig, der aus ungemälzten Getreidearten unter Zusatz der gerade zur Verzuckerung ihrer Stärke notwendigen kleinen Malzmengen gewonnen wird.

Die fein gemahlten Körner werden zunächst aufgeschlossen, d. h. mit oder ohne Druck weich gedampft, um die in den Zellen eingeschlossene Stärke durch Verkleisterung der späteren Verzuckerung zugänglich zu machen. Das Malzmehl, welches Diastase enthält, wird dem aufgeschlossenen Getreide

nachdem es auf die Verzuckerungstemperatur von 65° abgekühlt ist, in verschiedenen Portionen zugesetzt, u. zw. wird die eine Hälfte des Malzes zur Hauptverzuckerung, die zweite Hälfte zur Nachverzuckerung verwendet. Nach beendeter Hauptverzuckerung (negativer Ausfall der Jodprobe) erfolgt das Abläutern der Würze und das Auswaschen der Treber mit heißem Wasser. Die durch das sog. Anschwanzwasser verdünnte Würze wird durch Eindampfen auf 20% Balling konzentriert und bei der Temperatur von 60° mit dem Rest des Malzes der Nachverzuckerung unterworfen. Man kann auch, wie oben erwähnt, der erkalteten Würze 2% Grünmalz zusetzen und erreicht so die höchstmögliche Verzuckerung und Vergärung. Diese nachwirkende Kraft der Diastase macht sich auch noch während der alkoholischen Gärung der Würze geltend, indem sie die Reste der unverzuckerten Kohlenhydrate allmählich in gärfähigen Zucker umwandelt. Zuweilen verzuckert man auch das kalt eingeteigte Getreidemehl mit etwas Malzmehl, bringt hierauf durch Aufkochen die Stärke zur Verkleisterung, kühlt auf Verzuckerungstemperatur ab und vollendet nach abermaligem Malzzusatz die Hauptverzuckerung in der bereits angegebenen Weise.

Ebenso wie Getreidemaischen können auch Kartoffelmaischen zu guten Qualitätsprodukten verarbeitet werden.

Fruchtessige. In Deutschland wird die Bereitung von Essig aus Fruchtsäften (Beerenobst, Stein- und Kernobst) nur in ganz beschränktem Maße, teilweise nur zum Hausbedarf, betrieben, u. zw. vorzugsweise in Gegenden, die einen Überschuß an diesen Früchten produzieren. Man verwendet nur die reifsten, zuckerreichsten Obstsorten, läßt sie eine alkoholische Gärung durchmachen und gewinnt aus dem gelagerten Fruchtwein die entsprechenden Essige. Stark aromatische Früchte wie Himbeeren u. s. w. liefern auch durch einfaches Ausziehen mit fertigem Essig die entsprechenden aromatischen Produkte. Zur Fabrikation von Apfel- (Zider-) Essig werden in Amerika die auf Obstmühlen gemahlene Äpfel nach mehrstündigem Stehen unter wiederholtem Ausziehen abgepreßt. Während die ersten reinsten Anteile des Saftes anderen wertvolleren Verwendungszwecken dienen, werden die wässerigen gezuckerten Nachsäfte einer alkoholischen Gärung mit Weinhefe unterworfen und aus dem vergorenen Apfelnachwein auf Essigbildnern Apfelessige von 4–5% Säuregehalt hergestellt.

3. Gärverfahren nach Boerhaave und Michaelis. Nicht ungeeignet zur Gewinnung aller soeben genannten Qualitätssessige sind neben dem alten langsamen Verfahren die in Deutschland weniger gebräuchlichen Fabrikationsmethoden nach BOERHAAVE und MICHAELIS. Beide Verfahren können wegen der Verwendung porösen Füllmaterials in gewissem Sinn als Verwandte des Schnellessigverfahrens betrachtet werden. Sie sind jedoch dem englischen Generatorverfahren noch näherstehend, da sie wie dieses nicht kontinuierlich arbeiten.

Das BOERHAAVE-Verfahren. Zwei kleine Standfässer werden mit Weinreben, Traubenkämmen, wohl auch mit Essigspänen gefüllt und mit fertigem Essig eingesäuert. Hierauf wird das eine Faß mit dem Rohmaterial, Wein, Malzwein etc. einen halben Tag ruhig stehen gelassen; während dieser Zeit hat die Maische Gelegenheit, in das Füllmaterial einzudringen; nunmehr wird der Inhalt dieses Fasses in das andere leere Faß übergefüllt und wiederum einen halben Tag der Ruhe überlassen u. s. w. Nach einigen Tagen haben sich Essigbakterien auf dem Füllmaterial angesiedelt; es setzt in dem jeweilig leeren Faß eine Essiggärung ein, die sich durch Temperatursteigerung im Innern und durch Zunahme des Säuregehalts der Maische bemerkbar macht. Diese Gärung erfährt jedesmal beim Anfüllen des Fasses eine periodische Unterbrechung. Die Lufterneuerung erfolgt beim BOERHAAVE-Verfahren dadurch, daß die alte verbrauchte Luft beim Umfüllen der Maische aus dem anzufüllenden Faß verdrängt wird, während beim Entleeren des Fasses frische Luft eindringt. Nach einiger Zeit ist der Alkohol der Maische oxydiert und die Essiggärung vollendet, worauf die Fässer neu gefüllt werden.

Eintauchverfahren. Die von F. R. MICHAELIS in Luxemburg erfundenen Eintauchessigbildner verschiedenster Konstruktion sind als Abänderung des BOERHAAVE-Verfahrens anzusehen. Das Umfüllen der Maische von einem Faß in das andere wird hier dadurch vermieden, daß das in korbartigen Behältern befindliche Füllmaterial von Zeit zu Zeit in die Maische eingetaucht und wieder herausgezogen wird, oder daß die in einem Nebenbehälter befindliche Maische von Zeit zu Zeit in den eigentlichen Gärungsbehälter hineingedrückt und dann wieder abgelassen wird.

Dem SCHÜZENBACHschen Schnellessigbildner noch ähnlicher ist der MICHAELISSche Drehessigbildner; wie beim SCHÜZENBACH-Bildner erfolgt auch hier die Überschwemmung des Füllmaterials durch periodische Maischegüsse.

In seiner einfachsten Form besteht der Dreheessigbildner aus einem liegenden Faß, das durch einen Lattenboden in einen größeren und kleineren Raum getrennt ist. Der erstere enthält den Füllstoff (Späne etc.), der letztere die zur Umwandlung in Essig bestimmte Maische. Durch rasche

Drehung des Fasses um seine Achse oder durch Rollen auf Schienen wird der Füllstoff mit Maische überschwennt. Die Anfeuchtung und die Lufterneuerung ist bei diesem Überschwennungssystem keine so ideale wie beim BOERHAAVE-Apparat; der natürliche Luftzug kann daher beim Dreheßigbildner nicht vollkommen entbehrt werden. Der letztere Apparat ist in Frankreich und in der Schweiz vielfach in Gebrauch und hat in diesen Ländern eine gute technische Durchbildung erfahren. Die Drehung der Apparate, die bis zu den größten Dimensionen gebaut werden, erfolgt vielfach maschinell durch Zahnrad und Kettenübertragung. Die Bildner werden entweder in Achsenlagern um sich selbst gedreht, oder sie werden durch am Platze selbst drehende Rollen bewegt.

BOERHAAVE-Bildner, Eintauchbildner, Roll- und Drehbildner haben ihre Vorzüge und Nachteile. Es lassen sich feine Qualitätseßige erzeugen, die in den geschlossenen, dem Luftzug wenig oder gar nicht ausgesetzten Apparaten besonders aromatisch werden. Auch die Ausbeuten gegenüber dem Schnellseßigverfahren sind bei diesen langsamen Verfahren besonders gut. Die Verschleimung des Füllmaterials ist vor allem bei den in häufiger Bewegung und Reibung gehaltenen Spänen der Drehbildner gering und kann, wenn sie wirklich eintreten sollte, leicht beseitigt werden. Als Nachteile der Apparate gelten ihre geringen Leistungen und der große Mehraufwand an mechanischer Kraft gegenüber dem Schnellseßigverfahren.

Analytische Betriebskontrolle. Regelmäßige analytische Untersuchungen der Rohmaterialien, insbesondere die Feststellung des Alkohol- und Säuregehalts der Maischen und der fertigen Essige sind in Essigfabriken von größter Bedeutung. Einzig und allein mit Hilfe der chemischen Analyse können die jeweiligen Leistungen und Ausbeuteverhältnisse der Bildner ermittelt werden; keine, auch die geringfügigste Störung des Fabrikationsganges entgeht dieser Kontrolle.

Die Bestimmung des Essigsäuregehalts wird heutzutage fast allgemein durch Titration mit *n*-Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator ausgeführt; vielfach außer dem veralteten „Essigprober“, einer einfachen, graduierten Mischröhre, sind automatische Titrierapparate, sog. Essigprozentbüretten, in Gebrauch, die nicht, wie die sonst üblichen Büretten, die verbrauchten Laugenmengen in *ccm* angeben, sondern die den Säureprozentgehalt direkt abzulesen gestatten, so daß eine nachträgliche Umrechnung nicht nötig ist. Auch Essigspindeln, die jedoch den Säureprozentgehalt infolge unvermeidlicher Fehlerquellen nur recht ungenau angeben, werden besonders in solchen Fällen angewendet, wo man einen raschen, wenn auch nur oberflächlichen Überblick über den Säuregehalt der verschiedenen Essige eines Gesamtbetriebs gewinnen will.

Zur Feststellung des Alkoholgehalts gibt es nur eine einzige wirklich zuverlässige Methode: die Destillation *nu* die darauffolgende Bestimmung des *spez. Gew.* der Destillate mit dem Pyknometer auf gewichtsanalytischem Wege oder auch mit Hilfe der Pyknometerspindel. Aus dem *spez. Gew.* des Destillats wird der Gehalt an Alkohol in Volumprozenten nach Tralles aus besonderen Tabellen abgelesen (vgl. Bd. I, 772). Einen guten, allerdings nicht vollkommen gleichwertigen Ersatz für das Pyknometer bietet die Trallespindel oder der Lutterprober (Bd. I, 559). Die von H. WÜSTENFELD und Th. FOEHR (*D. Essig* 1914, 114) angegebene Pyknometerspindel vereinigt die Genauigkeit des Gewichtspyknometers mit der Einfachheit der aräometrischen Messung. Das betreffende Instrument unterscheidet sich dadurch prinzipiell von anderen Spindeln, daß die alkoholische Flüssigkeit, deren *spez. Gew.* bestimmt wird, in die Spindel eingefüllt wird. Als Eintauchflüssigkeit für die Pyknometerspindel wurde Toluol gewählt, da diese Flüssigkeit die vorzügliche Eigenschaft besitzt, den Stengel der Spindel ausgezeichnet zu benetzen, und infolgedessen eine scharfe Ablesung der Eintauchtiefe ermöglicht. Der Flüssigkeitsinhalt der mit Alkoholdestillat gefüllten Spindel bei verschiedenen Skalenteilstrichen (Füllhöhe) ist bekannt; desgleichen sind die Beziehungen zwischen dem Gewicht der gefüllten Spindel und der Eintauchtiefe im Toluol durch Eichung ermittelt. Es kann daher aus Eintauchtiefe und Füllhöhe das *spez. Gew.* eines Alkoholdestillats festgestellt werden. Rechnungen und Tabellen werden durch Nomogramme ersetzt, die jedem Instrument besonders beigelegt werden. Die Pyknometerspindel ist nur für geübte Praktiker bestimmt. Des weiteren sind vielfach die bekannten Vaporimeter zur Ermittlung des Alkoholgehalts in Gebrauch, die auf dem Prinzip der Dampfspannung siedender Alkoholdämpfe beruhen. Eine Reihe von Fehlerquellen machen diese an und für sich leicht zu handhabenden Instrumente für eine genaue Analyse gänzlich unbrauchbar. Zur schätzungsweisen Alkoholbestimmung dient mitunter auch die von F. ROTHENBACH zu einem Alkoholkontrollinstrument umgebaute Essigspindel; bezüglich ihrer Genauigkeit gilt das über die Essigspindeln Gesagte.

Von der Versuchsanstalt des Verbandes Deutscher Essigfabrikanten am Institut für Gärungsgewerbe in Berlin ist neuerdings die BUNTESche Gasbürette in verkürzter praktischer Form als Kontrollinstrument in den Betrieb der Essigfabriken eingeführt worden; sie dient zur Feststellung des Kohlensäuregehalts in den Abgasen und zur annähernden Ermittlung der Luftzugsgeschwindigkeit aus dem Sauerstoffgehalt der abziehenden Bildnerluft (*D. Essig* 1912, 115).

Für Weinessigfabrikanten ist die chemische Analyse der Weinessige auf Weingehalt von Bedeutung; maßgebende Anhaltspunkte für die Beurteilung gibt hier die Bestimmung des Extraktgehalts. Sie wird meist auf direktem Wege, durch Eindampfen einer bestimmten Menge Flüssigkeit in Platinschalen und durch wiederholte Aufnahme des Extrakts mit destilliertem Wasser bis zur vollkommenen Verjagung der Essigsäure sowie Trocknung im Wassertrockenschrank ausgeführt. Der zuckerfreie Extraktgehalt für Weinessig mit 20% Weingehalt soll im Minimum 1,42% betragen. Neben dieser direkten Methode existiert noch eine solche auf indirektem pyknometrischen Wege mit Hilfe der TABARIESchen Formel, die von P. LEHMANN und J. GERUM ausgearbeitet wurde (*Z. Unters. N. G.* 1912, 767).

Zusammensetzung des Essigs. Nach den vom Kais. Gesundheitsamt herausgegebenen Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 3, Essig und Essigessenz (Verlag von J. Springer, Berlin 1912) gelten für Essig folgende Begriffsbestimmungen (vgl. hierzu die Definition auf S. 730):

Essig ist das durch sog. Essiggärung aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten gewonnene Erzeugnis mit einem Gehalt von mindestens 3,5 g Essigsäure in 100 ccm. Einmachessig soll mindestens 5 g Essigsäure, Doppelessig mindestens 7 g und Essigsprit oder 3facher Essig mindestens 10,5 g Essigsäure in 100 ccm Essig enthalten. Nach den Rohstoffen des Essigs oder der Essigmaische unterscheidet man: Branntweinessig (Spritessig, Essigsprit), Weinessig (Traubenessig), Obstweinessig, Bieressig, Malzessig, Stärkezuckeressig, Honigessig u. a.

Qualitätsanforderungen. Der Essig gilt als verdorben, wenn er „erhebliche“ Mengen von lebenden Essigälchen enthält oder durch Pilzwucherungen getrübt ist.

Verwendung. In früheren Zeiten war der Essig ein beliebtes Heilmittel und vor allem ein Antisepticum, das in der Medizin die weitestgehende Verwendung fand. Heute dagegen ist er durch wirksamere Mittel so gut wie vollkommen verdrängt worden, so daß seine Verwendung nur auf wenige medizinische Präparate (essigsäure Tonerde, Bleiessig etc.) beschränkt ist. In der Nahrungsmittelindustrie ist der Essig dagegen ein weitverbreitetes Genußmittel. Er dient hauptsächlich zum Ansäuern von Speisen, Salaten etc. sowie zum Einmachen von Früchten; ferner besitzt er ein großes Absatzgebiet in der Senffabrikation und in der Herstellung der sauren Gemüse- und Fischkonserven. In der technischen Industrie dient aus denaturiertem Spiritus gewonnener Essig vor allem zur Gewinnung von Bleiweiß, seltener zur Darstellung der reinen Essigsäure; die Konkurrenzfähigkeit der aus Essig gewonnenen Essigsäure gegenüber der Holzessigsäure ist jedoch abhängig von den Alkoholpreisen (vgl. auch Essigsäure).

Wirtschaftliches. Der Spiritusverbrauch zur Essigfabrikation hat sich in den letzten Jahrzehnten mit Ausnahme des Betriebsjahres 1909/10, wo er nur 14,1 Millionen l reinen Alkohol betrug, in Grenzen zwischen 15 und 17 Millionen l Alkohol bewegt. Der geringe Verbrauch des Jahres 1909/10 ist auf die ungünstigen Wirkungen des Branntweinsteuergesetzes vom Jahre 1909 zurückzuführen, das trotz der gleichzeitigen Einführung der Essigsäureverbrauchsabgabe, welche das Konkurrenzprodukt, die Speiseessigsäure, mit 30 M. pro 100 kg reine Säure belastete, eine wesentliche Verteuerung der Alkoholpreise infolge Wegfalls der Rückvergütung aus der Betriebsauflage brachte. Erst das Branntweinsteuergesetz vom 1. Oktober 1912 gab den Essigfabrikanten den Anspruch auf Rückvergütung wieder (bis zu 20 M. für 100 l reinen Alkohol) und hat so zu einer Besserung der wirtschaftlichen Lage des Alkoholessigs geführt, die sich in einer Steigerung des Alkoholverbrauchs auf 16,2 Millionen l reinen Alkohol im Betriebsjahr 1912/13 geltend machte.

Pro Kopf der Bevölkerung ist der Alkoholverbrauch zur Essigfabrikation jedoch von 0,3 l reinem Alkohol pro Jahr seit dem Jahre 1909 auf 0,2 l reinen Alkohol zurückgegangen, eine Tatsache, die einerseits auf die Erhöhung der Alkoholpreise gegenüber früheren Zeiten und andererseits auf die Zunahme des Essigessenzverbrauchs zu Speisezwecken zurückzuführen ist. Die Alkoholessigindustrie kann heute nur noch 70% der Gesamtproduktion von Essig für sich in Anspruch nehmen. Der Spiritusverbrauch zur Herstellung technischen Essigs (zumeist mit Tieröl denaturierter Spiritus) betrug im Betriebsjahre 1912/13 2293500 l reinen Alkohol gegen 4110900 l im Jahre 1911/12; dazu kommen noch die ihrem Betrag nach unbekannten Mengen mit Pyridinbasen vergällter Spiritus, die für dieselben Zwecke Verwendung finden, in der Statistik jedoch nicht vom Brennspritus getrennt aufgeführt werden.

Die Höhe der Bier- und Malzessigproduktion im gesamten Deutschen Reich läßt sich amtlich nicht feststellen; dagegen ist die Produktion für die Norddeutsche Brausteurgemeinschaft (alle Staaten außer Bayern, Württemberg, Baden und Elsaß) bekannt. Im Jahre 1908 wurden in 8 Fabriken, die im ganzen vorhanden waren, 225300 l, im Jahre 1910 138100 l Bier- und Malzessig in 7 Essigbrauereien erzeugt, während im Rechnungsjahre 1913 in nur 6 Brauereien 152400 l Malzessig bei einem Malzverbrauch von 255 dz gewonnen wurden.

Die Höhe der Weinessigproduktion läßt sich auch schätzungsweise nicht ermitteln, da statistische Angaben hierüber nicht existieren.

Essigfabriken in Deutschland. Seit der Gewerbezahlung vom Jahre 1882 ist die Zahl der deutschen Essigfabriken bis zur letzten Zählung im Jahre 1907 von 1230 auf 853 Betriebe zurückgegangen. Die Verminderung der Zahl der Fabriken ist nicht allein auf einen Rückgang des Gesamtgewerbes, sondern auf die Zunahme der Großbetriebe und ein entsprechendes Eingehen der Kleinbetriebe zurückzuführen; die Zahl der angestellten Personen, die im Jahre 1882 2286 betrug, hat bis zum Jahre 1907 eher eine kleine Zunahme (um einige Prozent) erfahren, die allerdings nur auf die Vermehrung der weiblichen Angestellten zurückzuführen ist, trotzdem eine Vermehrung der Betriebe mit Motoren als Ersatz menschlicher Arbeitskraft um 39% stattgefunden hat. Ein weiterer Beweis für die relative Vermehrung der Großbetriebe ist der aus der Betriebsstatistik erkennbare Rückgang der Zahl der Alleinbetriebe, d. h. der vom Besitzer allein bedienten kleinen Fabriken. Während im Jahre 1882 noch 22% aller Essigfabriken Alleinbetriebe waren, ist diese Zahl bis zum Jahre 1907 auf 13% zurückgegangen. Endlich hat auch die Höhe des Alkoholverbrauchs pro Fabrik im Jahresdurchschnitt von 14880 l reinem Alkohol auf 20400 l reinen Alkohol im Jahre 1907 zugenommen.

Handel. Die Einfuhr von Essig aller Art in Deutschland ist gering. Sie betrug beispielsweise im Jahre 1913 5230 dz Essig einschließlich der Fastagen. Als Einfuhrländer kamen bisher in erster Linie Frankreich und Spanien in Betracht, u. zw. wurde vor allem Weinessig eingeführt. Die Einfuhr-

zahlen geben allerdings kein klares Bild über die Höhe der wirklichen Essigeinfuhr, da unter der Rubrik „Einfuhressig“ auch samthcher mit 2% Säurezusatz zum Zweck der Weinessigfabrikation denaturierter Wein angeführt wird. Die Weineinfuhr zur Essigfabrikation ist ziemlich hoch zu veranschlagen; daher dürften die wirklichen Einfuhrzahlen für Essig wesentlich kleiner sein, als die Statistik angibt.

Die deutsche Essigaufuhr betrug im Jahre 1913 5764 dz. Hauptausfuhrländer waren Großbritannien und die Niederlande.

Literatur: M. DELBRÜCK und A. SCHROHE, Hefe, Gärung und Fäulnis. Berlin 1904. — P. HASSACK, Gärungsessig. Wien und Leipzig 1904, 1. Aufl. — HEINZELMANN, Die Erfindungen auf dem Gebiet der Essigfabrikation. Berlin 1914. — W. HENNEBERG, Gärungsbakteriologisches Praktikum, Betriebsuntersuchungen und Pilzkunde. Berlin 1909. — AL. KOSSOWICZ, Einführung in die Mykologie der Genußmittel und in die Gärungsphysiologie. Berlin 1911. — FR. LAFAR, Die Essigsäuregärung. Sonderabdruck aus Handbuch der technischen Mykologie. Jena 1913, Bd. V. — L. PASTEUR, Études sur le vinaigre. Paris 1868. Deutsche Übersetzung von E. BORGMANN, Der Essig. Braunschweig 1878. — F. ROTHENBACH, Die Untersuchungsmethoden und Organismen des Gärungsessigs und seiner Rohstoffe. Berlin 1907. — Entwürfe zu Festsetzungen über Essig und Essigessenz. Herausgegeben vom Kais. Gesundheitsamt. Berlin 1912. — *D. Essig* 1897–1914. *Wüstenfeld.*

Essigäther s. d. unter Essigsäure.

Sachregister zum IV. Band.

A.

- Abblaser 654.
 Abdampf-entöler 563.
 — regler 221, 222.
 ABEL-Apparat 630.
 ABEL - PENSKY - Apparat 630, 705.
 Abfallsäure, Regenerierung 678.
 Abrasit 289.
 Abraumsalze, Deutschlands Ausfuhr 281.
 Abrin 80.
 Abschrecken 342.
 Absinthiin 65.
 Absorptionsanlage 251.
 Abstreichmesser 101.
 Abwasser 681.
 Abwässerreinigung 490.
 Acajoulack 606.
 Acaroid 50.
 Acceptor 638.
 Acetessig-anilid 17.
 — ester 17, 20.
 Acetin 126, 140, 141, 142, 180, 189, 191, 193, 195.
 — blau 91, 140, 141, 291.
 Acetindulin 140.
 Acetinersatz 140.
 Aceton 163, 509, 519, 677.
 — Dielektrizitätskonstante 30.
 Acetopurpurin 41.
 Acetylcellulose 168.
 Acetylen 6, 309.
 — darstellung, Rückstände 273.
 — dissous 214.
 Acetyl-kreosottrisulfosäure 566.
 — kresotinsäure 729.
 Achat 303.
 ACHESON-Graphit 541.
 — Verfahren 535.
 Achillein 74.
 Achsen 355.
 Acidalbumin 499.
 Acidol-braun 291.
 — chromschwarz 291.
 Acidum diäthylbarbituricum 1.
 — dipropylbarbituricum 42.
 Acoin 560.
 Aconit 50.
 Aconitin 61, 62.
 Acorin 60.
 Acylharnstoffe 2.
- ADAMKIEWICSSche Reaktion 509.
 Adenin 513.
 Adhäsionsfett 711.
 Adigan 34.
 Adlervitriol 49, 492.
 Adonidin 61.
 Adonisröschenkraut 61.
 Aerograph 108.
 Afrika, Erdwachsvorkommen 716.
 — Leuchtölverbrauch 713.
 Agar-Agar 3, 85.
 Agaricin 87.
 — säure 87.
 Agaricum 50.
 Agaricus 87.
 Agglomerieren 363, 366.
 Agitator 654.
 Agoniadin 83.
 Airoystyl 108.
 Akkumulator 591.
 Alabaster 602.
 Alanin 495, 496, 503, 504, 505, 511.
 Alant-campher 54.
 — säure 54.
 Alantwurzel 54.
 Alanyl-alanin 496, 501.
 — glycin 496, 497, 501.
 — glycylglycin 501.
 — glycylytyrosin 497.
 — leucin 496, 497.
 — phenylalanin 496.
 — serin 496.
 Alaun 126, 173, 177, 492.
 — schlamm 489.
 Alba-Kohle 531, 536, 537.
 Albargin 523.
 Albulactin 520.
 Albumin 94, 121, 123, 124, 140, 149, 159, 168, 172, 175, 177, 182, 183, 187, 199, 517.
 Albumine 510, 513, 514.
 Albuminfarben 168, 180, 187.
 — Anwendung in Druckerei 167, 190, 191.
 Albuminoide 511.
 Albumose 509, 524.
 Albumosen 494, 502, 517.
 Alcornin 81.
 Aldebaranum 569, 589.
 Aldehyde 635.
- Aleuronat 520.
 Alexandrit 318, 319.
 Algen 85.
 Algerien, Ausfuhr von Rohphosphat 276.
 Algier-Phosphate 228.
 — — Absatzsteigerung 282.
 — — Förderung 276.
 Algin 86.
 Algolblau 150.
 Algolfarben 150, 206.
 — Anwendung in Druckerei 154.
 — Druckvorschrift 154.
 Algol-farbstoff 184.
 — grün 150.
 Alizarin 94, 142, 143, 145, 171, 172, 173, 178, 182, 192, 591, 729.
 — blau 94, 142, 144, 145, 147, 166, 172, 197, 201.
 — blau, Druckvorschrift 193.
 — bordeaux 144.
 — bordeaux, Druckvorschrift 145.
 — braun 130, 144, 145.
 — dampfrot 135.
 — disulfosäure 729.
 — druckrot 591.
 — Druckvorschrift 145.
 — dunkelblau, Druckvorschrift 145.
 — farben 193, 591.
 — farben, Anwendung in Druckerei 142.
 — gelb 130, 142, 144, 145, 172.
 — gelb, Druckvorschrift 145.
 — granat 130, 144, 173.
 — grau 145.
 — indigo 150, 153.
 — marron 173.
 — orange 144, 145, 170, 173.
 — orange, Druckvorschrift 145.
 — puce, Druckvorschrift 145.
 — rosa 126, 130, 137, 140, 141, 143, 193, 206.
 — rosa, Druckvorschrift 144.
 — rot 117, 120, 121, 126, 128, 130, 137, 143, 144, 172, 176, 178, 193, 206.
 — rotartikel 173.
- Alizarin-rotdruckfarbe 143.
 — rot, Druckvorschrift 144, 193.
 — schwarz 143, 144, 145, 591.
 — sulfosäure 729.
 — violett 141, 144, 206.
 — viridin 145.
 — viridin, Druckvorschrift 145.
 Alkali-albuminat 499.
 — blau 177.
 — borate 530.
 — carbonate 530.
 — chlorat 261.
 — orange 43, 44.
 — perchlorat 261.
 — phosphate 530.
 Alkaloiddrogen 53.
 Alkane 631, 632, 635, 641, 642, 643.
 Alkannawurzel 54.
 Alkannin 54.
 Alkine 633.
 Alkohol 190, 198, 202, 509, 677, 732; s. auch Äthylalkohol.
 — oxydase 731.
 Alkylbarbitursäuren 2.
 Alkylene 632.
 Alkyl-harnstoffe 2.
 — kohlenensäurearylester 2.
 — nitrite 2.
 — sulfide 636.
 Allophanester 2.
 Allotellursäure 499.
 Aloe 50, 88.
 — emodin 88.
 — harz 88.
 — rot 88.
 Aloin 88.
 Aloxit 289.
 Alstonitin 82.
 Aluminium 168, 209, 283, 336, 411, 412, 419, 485, 535, 539, 540, 730.
 — acetat 126, 143, 144, 148, 154, 172, 193.
 — acetonitrat 126.
 — antimoniat 549.
 — borat 543.
 — chlorat 126, 159, 175, 178, 182, 185, 192.
 — chlorid 126, 160, 203, 283, 487, 488, 676, 677.
 — fluorid 312, 543, 545, 547, 559.
 — hydroxyd 154, 549.

- Aluminium -Magnesium-
 hydrosilicat 655, 663.
 — nitrat 143, 144.
 — oxyd 289, 311, 317,
 318, 433, 435, 460,
 461, 538, 583.
 — phosphat 479.
 — rhodanat 126, 143,
 144, 145, 193.
 — salze etc.; s. auch Ton-
 erdesalze.
 — silicat 543.
 — stannat 549.
 — sulfat 10, 125, 126, 159,
 163, 183, 237, 489, 549.
 — tartrat 144.
 Amandin 511.
 Amarant 292.
 Ambra 89.
 Ambrain 89.
 Ameisensäure 124, 126,
 140, 146, 157, 176,
 195.
 Amerika, Erdwachs vor-
 kommen 716.
 — Leuchtölverbrauch
 713.
 — Phosphatförderung
 276.
 — Roheisenerzeugung
 480.
 — Superphosphatpro-
 duktion 277.
 Amethyst 302.
 Amino-acetanilid 7, 9.
 — acetophenon 21.
 — acidyl-J-säure 4.
 — anthrachinon 8, 16.
 — aryl-J-säure 4.
 Aminoazobenzol 8, 10, 17,
 295, 729.
 — disulfosäure 291.
 — rot 189.
 — sulfosäure 291.
 Amino-azotoluol 162,
 290, 291.
 — benzoessäure 43.
 — benzolazonaphthyl-
 amin 10.
 — benzoylaminonaph-
 tholsulfosäure 4.
 — benzoylchlorid 6.
 — bernsteinsäure 495.
 — capronsäure 495.
 — dimethylanilin 39.
 — diphenylamin 41, 159.
 — essigsäure 495.
 — fettsäureester 21.
 — glutarsäure 495.
 — guanidovaleriansäure
 495.
 — imidazolypropion-
 säure 495.
 — indolpropionsäure
 495.
 — isobutylessigsäure
 495.
 — isovaleriansäure 495.
 — kresol 728.
 — kresoläther 43.
 — kresolmethylläther
 566.
 — kresyläther 162.
 Amino-methyläthylpro-
 pionsäure 495.
 — naphthalinsulfosäure
 8.
 — naphtholdisulfosäure
 13, 42, 43, 45, 48, 290,
 293.
 — naphthole 18, 163.
 — naphtholsulfosäure 5,
 6, 9, 40, 43, 44, 45,
 163, 727, 728.
 — oxyphenylpropion-
 säure 495.
 — oxypropionsäure 495.
 — phenol 13, 14, 18, 19,
 40, 160, 188, 524.
 — phenylpropionsäure
 495.
 — propionsäure 495.
 Aminosäure-amide 498.
 — anhydride 496.
 — azide 498.
 — chloride 498.
 — ester 498.
 Aminosäuren 494, 725.
 — Bestimmung 503.
 — Isolierung 503.
 — Komplexverbindun-
 gen 498.
 — Kupferkomplexsalze
 498.
 — Nachweis 497.
 — Nickelkomplexsalze
 498.
 — Reaktionen 497.
 — Trennung 503.
 — Veresterung 503.
 Amino-thiopropionsäure
 495.
 — zucker 512
 Ammoniacum 50.
 Ammoniak 19, 120, 124,
 125, 170, 177, 178, 182,
 195, 196, 197, 199, 337,
 368, 487, 580, 636.
 — Dissoziationsgrad 47.
 — mischdünger 225.
 — Salpeter-Superphos-
 phate 253
 Ammoniaksuperphos-
 phat 269.
 — Anwendung 255.
 — dünger 253.
 — mühle 255.
 — Phosphorsäurepreis
 282.
 — Stickstoffpreis 282.
 — Wirkung 255
 Ammonium-alaun 317.
 — chlorid 704.
 — citrat 178, 183.
 — molybdat 477.
 — nitrat 185.
 — oxalat 195, 196, 197,
 479
 — persulfat 125, 128, 478.
 — phosphat 256, 734.
 — rhodanat 198.
 — salze 636.
 Ammoniumsulfat 226,
 242, 253, 254, 259,
 269, 275, 487, 492,
 498, 509, 680, 734.
 Ammoniumsulfat, Ab-
 satzsteigerung 282.
 — Analyse 270.
 — Anwendung 269.
 — Stickstoffpreis 282.
 — Welterzeugung 280.
 — Wirkung 269.
 Ammonium-sulfid 486.
 — tartrat 195, 196, 197.
 — vanadat 125, 158, 159.
 Ampèremeter 540.
 Amygdalae 79.
 Amygdalin 79, 83.
 Amyl-acetat 677.
 — alkohol 678.
 Amylen-chloral 49.
 — hydrat 49.
 Amylnitrit 36.
 Amyloid 511.
 Amylum Oryzae 87.
 Amylum Tritici 87.
 Anabitumen 624.
 Anacardia occidentalia
 74.
 — orientalia 74.
 Anacardsäure 74.
 Anchietin 81.
 Andisin 84.
 Angaur-Phosphat 228.
 Angelica 50.
 — säure 55, 57.
 Angosturarinde 81.
 Angosturin 81.
 Anhalonidin 70.
 Anhalonin 70.
 Anhalonium 70.
 Anhydrit 602.
 Anhydrogitalin 34.
 Anilin 7, 9, 14, 15, 16,
 17, 18, 39, 40, 41, 156,
 160, 166, 170, 186, 190,
 292, 293, 707, 727.
 — blau 39.
 — darstellung, Eisen-
 rückstände 364, 365.
 — grau 291.
 — öl 159.
 — oxydationsschwarz
 111, 112, 127, 197, 205.
 — oxydationskupfer-
 schwarz, Druckvor-
 schrift 159.
 — salz 158, 159, 187, 191.
 Anilinschwarz 94, 98, 113,
 116, 117, 126, 127, 128,
 137, 148, 156, 161, 169,
 170, 173, 175, 176, 177,
 178, 180, 185, 186, 187,
 190, 191, 192, 193, 206.
 — Druckvorschrift 159.
 — lack 159, 168
 — reserveartikel 137.
 Anilinviolett 141.
 Anis 74.
 Anisidin 4, 13, 14, 20,
 162.
 Anisolsulfosäure 15.
 Anissäure 77.
 Annalin 602, 603.
 Anode 540.
 Anstrichfarben 604.
 Anthophylli 76.
 Anthoxanthin 70.
 Anthracen 591, 634, 641.
 — braun. 142, 144, 173.
 — braun, Druckvor-
 schrift 145.
 — gelb 290.
 Anthrachinon 183, 184,
 189, 190, 591.
 — küpenfarben, Anwen-
 dung in Druckerei
 153.
 — küpenfarbstoffe 150.
 — mercaptane 16.
 — rhodanide 16.
 Anthrapurpurin 143.
 Anthrazit 367, 526, 527,
 528, 533, 539.
 Anti-albumosen 502.
 — diazotate 20.
 — gruppe 502.
 — klinalen 623.
 Antimon 99, 283, 548.
 — beizen 128.
 — braun 170.
 — fluorid - Ammonium-
 sulfat 129.
 Antimonin 129.
 Antimon-kaliumoxalat
 125.
 — orange 170.
 — oxalat 129.
 — oxyd 162, 304, 543,
 545, 549, 550.
 — oxydkalk, milchsaurer
 129.
 Antiop 678.
 Antipecton 502.
 Antipyrin 323.
 Antwerpenerbraun 611.
 Apatit 261, 266.
 Äpfel essig 732, 733, 755.
 Äpfelsäure 55, 77.
 Äpiin 77.
 Äpiol 77.
 Äpiolin 77.
 Arachin 88.
 Ararobarinde 81.
 Arbutin 62, 65.
 Arecaidin 78.
 Arecain 78.
 Arecanüsse 78.
 Arecolin 78.
 Argentaminalbumose
 523.
 Argentinien, Ausfuhr von
 Fischmehl 279.
 — Einfuhr von Fisch-
 mehl 279.
 Argilla 90.
 Arginase 501.
 Arginin 495, 499, 500,
 501, 504, 505, 510, 511.
 Argon 295, 613, 637.
 — Bestimmung 300.
 — Bildung 297.
 — Darstellung 298, 299.
 — Eigenschaften 297.
 — Geschichtliches 295.
 Argonin 523.
 Argon, Nachweis 300.
 — Verwendung 300.
 — Vorkommen 296.
 Argyrol 523.
 Arabin 81

- Aristolochin 58.
 Armenische Erde 607.
 Arnicablüten 70.
 Arnicin 70.
 Arrow-Root 87.
 Arsan 523.
 Arsen 365, 403, 466.
 — Bestimmung 479.
 — caseinate 523.
 — eiweiß 523.
 — ferratin 522.
 — hämol 522.
 Arsenik 304.
 Arsen, kolloidales 524.
 — säure 550.
 — sulfide 93.
 — trichlorid 523.
 — triferrol 522.
 Arsinsäuren, aromatische 16.
 Arubaphosphate 227.
 Aryl-diazocyanide 12.
 — diazosulfonate 12.
 — diazotate 12.
 Arzneipflanzen 50.
 Asa foetida 50.
 Asaron 56.
 Asarumcampher 56.
 Asbestfaser 24.
 — gewebe 24.
 — papier 27.
 Äscher 553.
 Äschynit 569.
 Asien, Leuchtölver-
 brauch 713.
 Asparagin 59, 85, 88.
 — säure 495, 496, 503,
 504, 505.
 Asphalt 90, 611, 623, 624,
 642, 643, 678.
 — brei 671.
 — Erzeugung 713.
 Asphaltit 623.
 Asphalt-teer 671.
 — wachs 723.
 — Wert 713.
 Aspidosamin 83.
 Aspidospermin 83.
 Asthmazigarren 69.
 Astrakanit 49.
 Äthan 716.
 Äthane 632.
 Äther 209.
 Äthylalkohol; s. auch Al-
 kohol.
 Äthyl-alkohol, Dielek-
 trizitätskonstante 30.
 — aminonaphtholsulfo-
 säure 39.
 Äthylbenzylanilindisulfo-
 säure 294.
 — sulfosäure 727.
 Äthylen 6.
 — diamin - Silbernitrat
 523.
 Äthyl-morphinchlorhy-
 drat 38.
 — naphthylamin 11.
 — säureviolett 48.
 — schwefelsäure 3.
 — weinsäure 126, 140.
 Atlasgips 602.
 Atmialbumose 524.
 Atmosphäre 296.
 Atomisatoren 251.
 Atomwärme 223.
 Atropin 69, 70.
 Ätzartikel 174.
 Ätzblau 198.
 — Druckvorschrift 198.
 Ätzdruck der Beize 174.
 — der Farbe 175.
 Ätze 174.
 — alkalische, Darstel-
 lung 178.
 Ätzen der Beizen 176.
 Ätz-farbe 97.
 — farben 137.
 — kalk 273; s. auch Cal-
 ciumoxyd, Kalk.
 — natron 178; s. auch
 Natriumhydroxyd.
 — reserve 98, 173.
 — salz 128, 184, 185.
 — säureblau 198.
 — schwarz 198.
 Ätz- und Reserveartikel,
 kombinierte 191.
 Ätz- und Reserveverfah-
 ren 173.
 Ätzweiß 174, 180, 184, 202.
 — Darstellung 190.
 — Zusammensetzung
 177, 180, 198, 199.
 Aufgußsysteme 736, 744.
 Aufschlußmaschinen 238.
 Aufschmelzmittel 543.
 Augit 608.
 Auracin 140.
 Auramin 41, 140, 147,
 180, 186, 189, 191,
 196, 201.
 Aurantiamarin 83.
 Auri-chlorwasserstoff-
 säure 499.
 — pigment 562.
 Auroflavin 140.
 Auronal-druckschwarz,
 Druckvorschrift 156.
 — farben, Anwendung
 in Druckerei 155.
 — schwarz, Druckvor-
 schrift 156.
 Aurophehin 44.
 Ausbreiter 119.
 Ausgleich-gruben 429.
 — stücke 387.
 Aussiger Glockenver-
 fahren 541.
 Austenit 328, 330, 332,
 334, 347, 350, 352.
 Austernschalen 89.
 Australien, Leuchtölver-
 brauch 713.
 Australischer Bund, Aus-
 fuhr von Rohphos-
 phat 276.
 Australisch - neuseeländi-
 sches Drogenreich 50.
 Autogene Schweißung 22.
 Automobil-benzin 685.
 — teile 354.
 — wellen 355.
 — zylinderöl 700.
 Autoteile 355.
 Autoxydator 638.
 Azidin-blau 290.
 — braun 44.
 — echtgelb 43, 44.
 — echtrot 40, 43.
 — orange 41, 42, 290.
 — reinblau 44.
 — schwarz 5, 44.
 — violett 45.
 Azo-blau 201.
 — braun 191.
 — chromblau 293.
 — coccin 49.
 — farben 94.
 — farben, Anwendung
 in Druckerei 161.
 Azogenrot 11.
 Azolitmin 86.
 Azophorblau 10, 11, 163.
 — Druckvorschrift 165.
 Azophor-farben 163.
 — orange 11, 165.
 — rosa 11, 165.
 — rot 10, 11, 163, 164,
 — schwarz 11, 166.
 Azo-phosphin 140.
 — rosa 11, 165.
 — rubin 293.
 Azosäure-blau 196, 198,
 201.
 — schwarz 197, 198, 201.
 Azotolschwarz 166.
 Azoverbindungen 17.
- B.**
- Backenbrecher 229, 233.
 Backkohle 526, 527.
 Bacterium Orleanense
 753.
 — xylinum 731.
 Bagga 717.
 Baikerinit 716.
 Baikerit 716.
 Bakelit 25, 124, 168, 169.
 Baker-Guano 225, 227.
 Baldrian 51.
 — säure 54, 55.
 — wurzel 54.
 Bandagen 355.
 Bandanas 91.
 Bärentraubenblätter 65.
 Barium-Äthylsulfat 574.
 — carbonat 365, 602.
 — chlorat 125, 128, 178,
 183.
 — chlorid 125, 170.
 — chromat 127, 169.
 — fluorid 312.
 — nitrit 8.
 — phosphat 545.
 — rhodanat 126, 127, 147
 — sulfat 180, 181, 198,
 365, 600.
 — sulfid 399, 562.
 — superoxyd 530.
 — wolfram 170.
 Bärlappsamen 78.
 Basalt 226, 360.
 Basilienkraut 61.
 Basische Farben, Anwen-
 dung in Druckerei 174.
 Bastnäs-Schwerstein 568.
 Batik 91, 108.
 Batteriekohlen 525, 527,
 528, 529, 530, 531, 538.
 Bäuchung 136.
 BAUMANNSCHE Schwefel-
 probe 416, 417.
 Baumwoll-blau 39, 290,
 291, 292.
 — druckerei 136.
 — garndruck 192.
 — rot 4.
 — schwarz 45.
 Bauxit 289.
 Beaumont-Erdöl 642.
 Bebeerin 56.
 Begleitschwarz 188.
 Beifuß 61, 65.
 Beizbrüchigkeit 337.
 Beizen 591.
 — aufdruck 171.
 — farben 116.
 — farben, Reservieren
 177.
 — färberei 171.
 — farbstoffe, Anwen-
 dung in Druckerei 142,
 176.
 — organische 129.
 Belgien, Ausfuhr von
 Guano 280.
 — — Knochenmehl
 278.
 — — Rohphosphat
 276.
 — — Superphosphaten
 277.
 — — Thomasschlacke
 278.
 Belgien, Einfuhr von
 Abraumsalzen 281.
 — — Ceresin 725.
 — — Guano 280.
 — — Kaliumsulfat 281.
 — — Knochenmehl
 278.
 — — Rohphosphat
 276.
 — — Superphosphaten
 277.
 — — Thomasschlacke
 278.
 Belgien, Emaillewaren-
 produktion 560.
 — Leuchtölverbrauch
 713.
 — Phosphatförderung
 276.
 — Roheisenerzeugung
 480, 482.
 — Stahlerzeugung 482.
 — Superphosphatpro-
 duktion 277.
 Belladonna 50.
 BENCE-JONESSCHES Harn-
 eiweiß 510.
 Benzaldehydsulfosäure
 727.
 Benzaminechtgelb 44.
 Benzidin 4, 5, 7, 9, 10,
 14, 20, 31, 39, 41, 43,
 44, 45, 162, 726.
 — braun 165.
 — chlorhydrat 478.
 — disulfosäure 18.

- Benzen 209, 612, 603,
678, 725.
– elektrische Erregung
687.
– Erzeugung 712, 713.
– fabrikate 684, 709.
– Preise 713.
– raffinatur 650.
– rektifikation 675.
Wert 713.
Benzo-azurin 201.
– braun 201.
Benzoessäure 39, 591.
Benzol 209, 303, 641.
– acetessigester 17.
– azimid 19.
– azophenylmethyl-
pyrazolon 17.
Benzoldiazonium-chlorid
18, 19.
– chromat 13.
– ferricyanat 9.
– nitrat 9, 13.
– perchlorat 13.
– pikrat 13.
– thiosulfat 13.
– wolframat 13.
Benzol - diazosulfosaures
Kalium 19.
– Dielektrizitätskon-
stante 29.
– homologe 635.
– kaliumdiazotat 19.
– Nachweis 710.
– sulfosäure 15.
Benzonitril 15.
– nitrol 11, 42.
– purpurin 4, 201.
Benzyl-benzol 41.
– grün 294, 295.
– leukoindigo 184.
– phenyldimethylam-
moniumchlorid 184.
– sulfosäure, Natrium-
salz 154.
Beradamanten 305.
Berberin 59, 61.
Bergamottöl 677.
Berg-grün 608.
– krystall 304, 305.
– talg 715.
– wachs 715.
Berlinerblau 93, 169, 178,
182, 191, 485, 492, 493.
Bernburger Düngkalk
273.
BERTRAND-THIEL-Ver-
fahren 450.
Beryll 305.
Beryllium-aluminat 318.
– beize 147.
– oxyd 305, 318.
BESKOWsche Kammer-
entleerung 246.
BESKOW-Wagen 248.
Bessemereisen 396.
Bessemersproß 370, 410.
– Betrieb 438.
– Leistungen 438.
– Metallurgisches 438.
– saurer 438.
Bessemer-roheisen 398.
– schlacke 439.
Bessemerstahl 439, 464.
Betain 14.
Betaine 497.
Betelnüsse 78.
Bezirksregler 212.
Bhang 63.
Bibergeil 89.
Bibernellwurzel 54.
Biebricher Scharlach 49.
Biegungsfestigkeit 340.
Bienenwachs 202.
Bieressig 732, 754.
Bilbaoerze 364, 365.
Bilsenkraut 61.
– samen 78.
Binitro-naphthalin 38.
– toluol 38.
Biocitin 520.
Bioson 520.
Birkenblätter 65.
Birne 421.
Bismarckbraun 43, 201,
283.
Bismutose 523.
Bister **610**.
– braun 188, 191.
– braun, Druckvor-
schrift 188.
– ersatz 188.
Bisulfid 677; s. auch Na-
triumbisulfid.
– Zinkstaubätze 180.
Bitter-klee 65.
– mandelöl 677.
– salz 559.
– stoffdrogen 53.
– süßstengel 70.
Bitumen 609, 611, 631.
Biuret 2.
– reaktion 499, 500, 502,
509.
Black-Haw 81.
Blackheartguß 475.
Blanc de Briançon 603.
– de Meudon 603.
– de Paris 603.
– de Rouen 603.
– de Troyes 603.
– d'Orléans 603.
– fixe 184, 602.
– minéral 603.
Blasentang 85.
Blattteile 65.
Blätter 65.
Blaubeeren 74.
Blaubeerkraut 62.
Blaubruch 341.
Blau, Druckvorschrift
197.
Blaugas 214.
Blauholz 84, 93, 142,
145, 147, 148, 173, 188.
– extrakt 148.
– präparate 166.
– schwarz 116, 177, 180.
– schwarzlack 168.
Blauöle 670.
Blaurot 165.
Blecheisen, Emaillierung
554.
Blechemaille 546.
Blei 24, 99, 209, 306, 485,
531.
Blei-acetat 125, 128, 170,
179; s. auch Blei-
zucker.
– aluminat 311.
– asche 553.
– carbonat 544.
Bleich-elektrolyseure 541.
– erde 655.
Bleichromat 125, 157, 158,
550.
– schwarz 157, 158,
159.
Bleichsysteme 136.-
Blei-erz 612.
– essig 509.
– glanz 612.
– glas 304.
– glätte 544.
– holzessigsäures 126.
– nitrat 125, 128, 170.
– oxyd 304, 311, 544,
550, 553, 677.
– salze 169, 499.
– sulfat 181.
– superoxyd 183, 541.
– Zerstäubung 288.
– zucker 127, 159; s.
auch Bleiacetat.
Blitz-lichtpulver 591.
– schuttkohlen 527.
– schwarz 147, 166.
Blöcke 418.
Blockschlacke 258.
BLONDEL-Kohle 531, 536,
537.
BLONDELSche Presse 532.
Blue ground 308.
Blut 172.
– albumin 124, 125, 167,
168, 515.
Blutan 522.
Bluteiweißpräparate 518.
Blüten 70.
– spat 601.
– teile 70.
Blut-erz 362.
– kuchen 515.
Blutlaugensalz 476, 486.
– gelbes 175; s. auch
Ferrocyanalkalium.
– rotes 127, 175, 178,
191; s. auch Ferri-
cyanalkalium.
Blut-mehl 242, 253, 270.
– präparate 485.
– serum 515, 516.
– stein 362, 489, 607.
– wurzel 55.
Bockshornkleesamen 78.
Bodeneinsetzwagen 430.
BOERHAAVE-Verfahren
730, 755.
Bogenlichtkohlen 528,
539.
Böhmische Erde 608.
Bohnen 78.
– hülse 74.
– kraut 62.
Bohr-anlage 644.
– erze 362.
– öle 701.
– turmlandschaft 645.
Böldin 65.
Boldo-blätter 65.
– campher 66.
– glykosid 65.
Bologneser Spat 601.
Bolus 90.
– alba 90.
– roter 485, 489, **606**.
– weißer 604.
Bona - Phosphate 228.
Bongivalweiß 603.
Borate 531.
Bor, Atomwärme 223.
Borax 124, 145, 191, 304,
339, 544, 548, 549,
550, 551, 560.
Bordeaux 293.
– druckfarbe 165.
– Druckvorschrift 141.
Borfluorwasserstoffsäure
530.
Borneo-Erdöl 642, 670,
688.
– campher 87.
Borneol 87.
Borneo-Leuchtöl 670.
Borsäure 154, 543, 544,
547, 548, 551, 566.
Bosselés 203.
Bovril 517.
Bradley-Mühle 231.
Brammen 483.
Brand-harz 711.
– scheibe 692.
Braun, Druckvorschrift
173.
Brauneisen-erz 362, 364,
365, 373, 400, 607.
– ocker 490.
– stein 361, 362, 374,
609.
Brauner Carmin 609.
– Lack 610.
Braun-kohle 367, 609.
– kohlenkoks 367.
– ocker 490.
– salz 163.
Braunstein 154, 362, 465,
466, 469, 530, 531,
543, 544, 545, 546,
547.
– brikett 531.
Brecht-backen 355.
– nuß 50, 79.
– weinstein 125, 129, 162,
174, 176, 180, 188,
189.
– wurzel 55.
BREETSCH - Ventil 217,
218.
Breit-bleichsysteme 136.
– färbemaschine 120.
– wasch- und -seif-
maschine 117, 118.
BREMER-Kohle 531, 536.
Brenner 691.
Brennöfen 556.
Brennpunkt 630.
– bestimmung 705, 706.
Brennstoffe 366.
Brenzcatechin 524.
Brikettieren 363.
Brillantalizarinbordeaux
145.

- Brillant-doppelscharlach 48.
 — gelb 196.
 — grün 141, 175, 189.
 — öl 689.
 — rhodulinrot 140.
 — schwarz 196.
 — sulfonrot 295.
 BRINELLSche Kugeldruckprobe 340.
 Britisch-Indien, Ausfuhr von Fischmehl 279.
 — — Ausfuhr von Knochenmehl 278.
 — — Einfuhr von Fischmehl 279.
 — — Einfuhr von Knochenmehl 278.
 — — Erdölförderung 711.
 British Gum 122, 125, 149, 151, 152, 153, 155, 156, 173, 174, 176, 177, 183, 184, 187, 188, 189, 191, 195, 197, 198, 200, 201.
 Bröggerit 296.
 Brom 237, 327, 487, 730.
 Bromal 522.
 Bromanil 283.
 Brom-anilin 16, 18.
 — äthyl 522.
 Brombeerkraut 62.
 Brombenzol 15.
 — diazoniumchlorid 18.
 — diazoniumsalz 16.
 Brom-casein 523.
 — eigein 324, 522.
 — eiweiß 522.
 — glidin 523.
 — hämol 522, 523.
 Bromoform 303.
 Brom-pepton 522.
 — phenylarsinsäure 16.
 — salze 85, 89.
 Bronze-braun 611.
 — farben, Anwendung in Druckerei 168.
 — ocker 605.
 Bruchheisen 483.
 — kraut 62.
 Brucin 79.
 BRÜCKESches Reagens 499, 509.
 Bryonin 59.
 B-Säure 290.
 Buccoblätter 50, 66.
 Buchenholzteer 562.
 Bunttätze 175, 201, 202.
 — Zusammensetzung 180, 181, 190.
 Buntdruckartikel 206.
 Buntreserve 191.
 — artikel 94.
 — Zusammensetzung 187.
 BURGERSches Ventil 387.
 Burmah-Erdöl 670.
 Bürsten 109.
 Butan 616.
 Buttersäure 75.
 Butylsenfö 64.
 Buxin 56.
- C.**
 Cacao 520.
 Cachou 149.
 — braun, Druckvorschrift 148.
 — Druckvorschrift-149.
 Cadmium-acetat 477.
 — nitrat 125, 168, 170.
 — sulfid 550.
 Calabarbohnen 78.
 Calabarin 78.
 Calamin 60.
 Calcedon 303.
 Calcedonischbraun 609.
 Calcium 298, 535, 539.
 — acetat 125, 128, 143, 144, 145, 171, 172, 193.
 — Bestimmung 479.
 — borat 543.
 — carbid 35, 298, 308, 309, 538, 543, 677.
 — carbonat 89, 90, 228, 272, 273, 366, 515, 522, 603.
 — chlorid 676.
 — cyanamid 268.
 — eosolicum 567.
 — fluoride 237, 312, 543, 547.
 — holzessigsäures 128.
 — hydroxyd 522.
 — kalium-Calciumnatrium-Phosphat 261.
 — Magnesiumcarbonat 422, 429.
 — oxyd 182, 317, 522, 531; s. auch Kalk, Ätzkalk.
 — permanganat 128.
 — phosphat 89, 90, 226, 228, 237, 522, 523, 547.
 — plumbat 530.
 — rhodanid 203.
 — silicate 237, 543.
 — sulfat 237, 531, 602; s. auch Gips.
 — sulfid 398, 399, 400, 433, 435, 562.
 — tetraphosphat 423.
 Campecheholz 50, 84.
 Campher 50, 87.
 Campherid 59.
 Camphora 87.
 Canadabalsam 50.
 Canadin 59.
 Canadol 685.
 Canderball 715, 717.
 Cannabin 63, 88.
 Cannabinol 63, 88.
 Cannabinon 63, 88.
 Cantharides 89.
 Cantharidin 89.
 Capillarität 28.
 Capillaritätskonstante 627.
 Cappaghbraun 609.
 Capsicin 77.
 Caput mortuum 485, 489, 493, 608.
 Carbaminsäuren 497.
 Carbäthoxyl-diglycyl-leucylester 496.
- Carbäthoxyl-glycylglycin-ester 496.
 Carbid 540.
 Carbolineum 526.
 Carbonschwarz 196.
 Carbofetren 634.
 Carborund 307, 531, 538, 543.
 Carboxytartronsäure 38.
 Carbüre 671.
 Carburit 469.
 Cardamomen 50.
 Cardol 74.
 Carnallit 48, 260, 261, 487.
 Carnaubawachs 50, 87.
 Carniferrin 522.
 Carmine Lefranco 517.
 Carrageen 50, 86, 123.
 Carthamin 73.
 Caryophyllen 70, 76, 84.
 Cascara Sagrada 50.
 Cascarilla 50.
 Cascarillenrinde 81.
 Cascarillin 81.
 Casein 121, 124, 167, 168, 497, 507, 508, 512, 519, 523.
 — Ammoniumsalz 519.
 — farben, Anwendung in Druckerei 167.
 Casselerbraun 609.
 Cassia fistula 77.
 Cassiopeium 569, 589.
 Castoreum canadense 89.
 — resinoid 89.
 Castorin 89.
 Catechu 93, 142, 148.
 Cellulose 169.
 — ester 124.
 Ceolatpräparate 590.
 Cephaelin 55, 561.
 Cer 567, 568, 570, 573, 575, 577.
 Cera Carnauba 87.
 — Japonica 88.
 Cerammoniumnitrat 576, 591.
 Cerasin 293.
 Cer, Bestimmung 578.
 — carbonat 591.
 — chlorid 160, 580.
 — dampffarbe 591.
 — erde 568, 590.
 Ceresin 90, 700, 715, 722.
 — artige Stoffe 724.
 — Gewinnung 719.
 — Härten 724.
 — rückstände, Extraktion 724.
 — rückstände, Verarbeitung 723.
 — Schönen 724.
 — Untersuchung 725.
 — Verwendung 725.
 Cer-fluorid 529.
 — hydroxyd 581.
 Ceri-ammoniumnitrat 575, 587.
 — chlorid 587.
 — doppelnitrate 587.
 — hydroxyd 587.
 — nitrat 575, 590.
- Cerisulfat 575, 587, 590, 591.
 Cerit 29, 569, 570.
 Ceriterden 568, 569, 570, 571, 573, 574, 575, 581.
 — Acetate 580.
 — Ammoniumdoppel-nitrate 576, 581.
 — Calcium-Aluminium-silicat 569.
 — Carbonate 580.
 — Doppelsulfate 586.
 — Formiate 580.
 — Magnesiumdoppel-nitrate 576, 581.
 — Mangandoppelnitrate 581.
 — Natriumdoppelnitrate 575.
 — Nitrate 581.
 — Oxalate 581.
 — Phosphat 569.
 — Salicylate 590.
 — spezielles Verhalten 587.
 — Trennung 575.
 Cer-molybdat 592.
 — nitrat 590.
 Cero-ammoniumnitrat 576.
 — hydroxyd 587.
 — sulfat 587.
 Cerotinsäure 87.
 — myricyläther 87.
 Ceroverbindungen, Oxidation 583.
 Cer-oxalat 581, 582, 583, 590.
 — oxyd 529, 531, 550, 583.
 — peroxyd 587.
 — proteine 524.
 — salicylat 289.
 — salze 591.
 — spezielles Verhalten 587.
 — sulfat 584, 585, 586.
 — titanat 592.
 — Trennungsmethoden 575.
 Cetaceum 90.
 Cetrarsäure 86.
 Ceylonzimt 84.
 Chaborrarinde 81.
 Chamois 605.
 — Schwarz-Orange-artikel 170.
 Champagnerkreide 603.
 Changeant 108.
 CHAPLET-Ofen 467.
 Chassis 103, 109.
 Chavicin 77.
 Chelerythrin 55.
 Chemischbraun 610.
 Chicagoblau 203.
 Chilesalpeter 226, 266, 275, 678.
 — Absatzsteigerung 282.
 — Analyse 267.
 — Anwendung 267.
 — Stickstoffpreis 282.
 — Wirkung 267.

- Chinablutan 522.
China Clay 124, 185, 191, 202.
China, Eiweißausfuhr 525.
China-gerbsäure 81.
— rinde 50, 51, 81.
— säure 61, 62.
— wurzel 59.
Chineonal 3.
Chinés 192.
Chinesischgelb 605.
Chinesisch - japanisches Drogenreich 50.
Chinin 51.
Chininum eosolicum 567.
Chinin-Veronal 3.
Chinolin 16, 591.
— gelb 196, 198, 678.
Chinon 731.
— oximfarben, Verwendung in Druckerei 146.
Chinovasäure 60.
Chiolith 545.
Chlor 183, 274, 327, 487, 488, 580, 676.
Chloral 49.
— hydrat 124, 323.
Chloralkalielektrolyse 541.
Chloraminorange 44.
Chlorammonium 125, 158, 160, 172, 175.
Chloranil 283.
Chlor-anilin 18.
— anisidin 162, 165.
— anisidinoxynaphthoesäureanilid 172.
Chloratätze 94, 132, 179.
— Druckfarbe 178.
— Stammfarbe 178.
Chlorate 541.
Chlorätze 183.
Chlorbenzol 17.
— diazoniumchlorid 18.
Chlor-chromsäure 676.
— diazobenzolcyanid 19.
Chlören 119.
Chlorin 283, 543.
Chloritschiefer 226.
Chlor-jod 730.
— kalk 125, 128, 170, 677.
— kohlensäureäthylester 496.
— methyl 21, 283.
— methylsalicylsäure 567.
— naphthol 163.
— nitranilin 41.
Chloroform 6.
Chlor-phenylendiamin 9.
— schwefel 47.
— säure 157.
— toluole 15.
— wasserstoff 487.
Cholesterin 33, 34, 89, 627.
Cholin 80, 85, 566.
Chondroitinschwefelsäure 499, 512.
Christmas-Phosphat 228.
Christwurz 61.
Chrom 311, 336, 344, 353, 355, 356, 361, 403, 465, 484.
— acetat 126, 127, 144, 145, 146, 148, 149, 153, 172, 179, 180, 189, 190, 191, 193, 195, 198, 199, 201.
— acetonitrat 127.
— alaun 125, 126, 127, 317.
Chromatätze, Zusammensetzung 182.
Chromate 530.
Chromatschwefelsäure 676.
Chrom-azurin 179.
— azurol 146.
— beizen 126, 127, 142, 145, 171, 176.
— Bestimmung 478, 479.
— bisulfit 127, 171, 176, 177.
— bisulfitbeize, Zusammensetzung 177.
— braun 291.
— chlorat 127, 169.
— chromate 127.
— eisen 485.
— eisenerze, Analyse, 479.
— farben 93, 135, 190.
— farben, Druckvorschrift 197.
— fluorid 195, 199.
— formiat 127, 141.
Chromgelb 128, 159, 167, 168, 169, 170, 175, 182, 601, 605.
— ätze 182.
— Druckfarbe 168.
— Druckvorschrift 170.
Chrom-grün 601.
— hydroxyd 127, 171.
Chromnickelstähle 353.
— Analyse 478.
Chromnitroacetat 127.
Chromocitronin 144.
Chromocker 605.
Chromo-cyanin 189.
— glaucin 146.
Chromorange 128, 167, 168, 182.
Chromo-phenin 179.
— proteide 512.
Chromotrop 294.
Chromoxanfarben, Verwendung in Druckerei 146.
Chromoxyd 304, 317, 543, 550, 551, 559.
— hydrat 176.
Chrom-säure 165, 182, 478.
— stähle 353, 355.
— sulfit 126.
— sulfoacetat 127.
— sulfocyanat 127.
— wolframstähle, Analyse 478.
Chrysanthem 71.
Chrysarobin 87.
Chrysen 634.
Chrysoidin 140, 163, 170, 283.
— braun 189.
Chrysophansäure 58, 69, 561.
Chrysophenin 175, 182, 183, 201.
Cibafarben 150, 152, 206.
— Druckvorschrift 152.
Cibanonfarben 150.
— Anwendung in Druckerei 154.
— Druckvorschrift 155.
Cibarot 150, 152.
Cimicifugin 58.
Cineol 84.
Cinnamoyloxyphenylharnstoff 525.
Cinnamylchlorid 525.
Ciporinde 81.
Citronellöl 677.
Citronen-saft 177.
— säure 77, 98, 126, 132, 176, 177, 178, 179, 180, 183, 190, 192, 197, 198, 201, 509, 518.
— schale 81.
CLAPOT 121.
— Kufe 117.
— System 116.
Clarkmühle 231.
Clematin 141.
Cleveit 296, 299.
Clupein 510.
Cnicin 63.
Coca-alkaloide 66.
— blätter 66.
Cocain 66.
Cochenille 93.
Cocos 50.
— fett 129.
— ölbeize 143.
Coffein 68, 78, 88, 324, 499.
Cola 50.
Colanüsse 78.
Colatin 78.
Colchicin 81.
Colcothar 608.
Cölestinblau 145.
Colla piscium 89.
Collargol 524.
Colocynthin 75.
Colocynthin 75.
Colombin 55.
Colombo-säure 55.
— wurzel 50, 55.
Colzaöl 689, 691.
Compound-fette, Untersuchung 710.
— maschinenöl 700.
Conalbumin 510, 515.
Conchae praeparatae 89.
Conchiolin 511.
Conduragin 82.
Condurango 50.
— rinde 82.
Conhydrin 64.
Coniin 64.
Coniumsäure 64.
Continue-dämpfer 114, 115.
— seiferei 118.
Continuwaschmaschine 118, 137.
Convallamarin 57.
Convallarin 57.
Convolvulin 61.
Copaivabalsam 50.
Coquimbite 492.
Cordalen 34.
Cordierit 304.
Cornu Cervi 89.
Coronet-Phosphate 228.
Correin 145.
Corsicanisches Wurmmoos 85.
Cortex Alcornocco 81.
— Alstoniae 82.
— Anchietae 81.
— Andirae 84.
— Angosturae 81.
— Ararobae 81.
— Aurantii fructus 83.
— Canellae albae 84.
— Cascarillae 81.
— Chinae 81.
— Cinnamomi acuti Ceylanici 84.
— Cinnamomi Cassiae 84.
— Citri fructus 81.
— Condurango 82.
— Coto 82.
— Erythrophloeae 83.
— Evonymi 83.
— Frangulae 82.
— Granati 82.
— Hamamelidis 82.
— Monesiae 83.
— Piscidiae 82.
— Plumierae acutifoliae 83.
— Pruni virginianae 83.
— Quassiae 83.
— Quebracho 83.
— Quercus 82.
— Quillajae 83.
— Rhamni Purshianae 82.
— Simarubae 83.
— Viburni prunifolii 81.
— Winteranus 84.
— Yohimboae 84.
Cörulein 144, 145.
— Druckvorschrift 145.
Corvult 35.
Cotoin 82.
Cotorinde 82.
Coupieren 134.
COWPER - Apparat 385, 388.
Cracken 634.
Cracking-Naphtha 709.
Crackprozeß 639.
Craie 603.
CREDESche Salbe 524.
Créponeffekte 203.
Crocin 73.
Crocus 73.
Crotonolsäure 79.
Crotonsamen 79.
Crude oil 618.
CRUSTUS-Verfahren 366.
Cubebae 76.
Cubebin 76.

- Cubebinsäure 76.
 Cumarin 63, 80, 677.
 Cuprochlorid 16.
 Curare 50.
 Curcuma 51.
 — wurzel 59.
 Curcumin 59.
 Cusparin 81.
 Cyan-dialkylacetylharn-
 stoffe 2.
 — essigester 1.
 Cyanin 196.
 Cyanit 304.
 Cyanol 196.
 Cyanosin 182, 186, 566.
 — lack 175.
 Cyclo-hexan 632.
 — hexene 633.
 — olefine 633.
 — paraffine 632.
 — pentadien 634.
 Cyclopterin 510.
 Cymogen 685.
 Cyprinine 510.
 Cyprische Erde 608.
 — Umbra 609.
 Cystein 495.
 Cystin 495, 499, 502, 503,
 504, 505, 510, 511.
 Cytosin 513.
- D.**
- DAHL-Verfahren 366.
 Dammarharz 50.
 Dämpfapparate 113.
 Dampf-blau, Druck-
 farbe 170.
 — catechu, Druckvor-
 schrift 149.
 — chlor 120.
 — chlorapparat 120.
 — dichte 21.
 Dampfen 111.
 Dampf-farben 113.
 — gichtaufzüge 384.
 — grün 291, 543.
 — indigoblau, Druck-
 vorschrift 152.
 — platten-Trockenstuhl
 104.
 — rosa 177.
 — rot 126.
 — schwarz 127, 186.
 — schwarz, Druckvor-
 schrift 148.
 — turbinenöl 700.
 — violett 177.
 Dampfzylinder-
 schmieröl 662, 699,
 700.
 — schmierung 695.
 Dänemark, Ausfuhr von
 Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten
 277.
 Dänemark, Einfuhr von
 Abraumsalzen 281.
 — — — Kalium-Magne-
 siumsulfat 281.
 — — — Rohphosphat
 276.
- Dänemark, Einfuhr von
 Superphosphaten 277.
 — Leuchtölverbrauch
 713.
 Dauerbrandflammkohle
 537.
 Deckemaille 551.
 Deckenartikel 206.
 Decker 97.
 Deckglasuren 546, 548.
 Deckmuster 98.
 Decrolin 128.
 Defluorescin 678.
 Dehydrothio-toluidin 44.
 — xylidin 726.
 Delphinblau 171.
 Depilatorien 562.
 Desaminoproteine 498.
 Desinfektor 263.
 Desodorisierungsmittel
 677.
 Destillation 211.
 Destillations-apparat 674.
 — vorrichtung 674.
 — vorwärmer 665.
 Destillatvorwärmer 664.
 Destillier-blase 662, 674,
 675.
 — kessel 664.
 Detektoren 494.
 Deuteroalbumosen 502,
 517, 518, 524.
 Deutschland, Ausfuhr von
 Abraumsalzen 281.
 — — — Bogenlicht-
 kohlen 539.
 — — — Eiweiß 525.
 — — — Elektroden-
 kohlen 540.
 — — — Essig 758.
 — — — Fischmehl 279.
 — — — Guano 280.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl
 278, 279.
 — — — Roheisen 481.
 — — — Rohphosphat
 276.
 — — — Superphospha-
 ten 277.
 Deutschland, Druck-
 maschinenzahl 95.
 Deutschland, Einfuhr von
 Bogenlichtkohlen
 539.
 — — — Ceresin 725.
 — — — Eiern 525.
 — — — Eisenerz 480.
 — — — Eiweiß 525.
 — — — Elektroden-
 kohlen 540.
 — — — Erdölproduk-
 ten 712.
 — — — Erdwachs 725.
 — — — Fischmehl 279.
 — — — Guano 280.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl
 278, 279.
 — — — Roheisen 481.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphospha-
 ten 277.
- Deutschland, Eisenerze
 364, 365.
 — Eisenerzeugung 481.
 — Eisenindustrie 480.
 — Emaillewareproduk-
 tion 560.
 — Emaillierwerke 560.
 — Erdgasquellen 616.
 — Erdölförderung 711.
 — Erdölvorkommen 620.
 — Ernteertrag 225.
 — Erzeugung von Am-
 moniumsulfat 280.
 — Essigproduktion 757.
 — Flußeisenerzeugung
 480.
 — Kalisalzabsatz 280.
 — Leuchtölverbrauch
 713.
 — Lichtbogenkohlen-
 Fabrikation 539.
 — Roheisenerzeugung
 480, 481.
 — Schweißeisenerzeu-
 gung 481.
 — Steinkohlenförderung
 481.
 — Steinkohlenverbrauch
 481.
 — Superphosphat-
 produktion 277.
 Deutsch-Neuguinea, Aus-
 fuhr von Rohphosphat
 276.
 DEWARRA-Metall 267.
 Dextrin 122, 125, 127, 134,
 151, 152, 153, 178, 180,
 195, 200.
 Diabas 226.
 Dialkylaryl-hydrazino-
 barbitursäuren 2.
 — iminobarbitursäuren
 2.
 Dialkylcyan-essigester 2.
 — iminodiiminopyrimi-
 dine 2.
 — iminodioxypyrimi-
 dine 2.
 — iminoiminooxypyri-
 midine 2.
 Dialkyl-diaminooxypyri-
 midine 2.
 — diiminobarbitur-
 säuren 2.
 — iminobarbitursäuren
 2.
 — malonaminsäureester
 2.
 — malondiamide 2.
 — malonitrile 2.
 — malonsäureester 2.
 — malonursäureamide 2.
 — malonylchlorid 2.
 — malonyldiurethane 2.
 — thiobarbitursäuren 2.
 — thiodioxypyrimidine
 2.
 — thioiminooxypyrimi-
 dine 2.
 — triaminooxypyrimi-
 dine 2.
 — triiminobarbitur-
 säuren 2.
- Diallylbarbitursäure 3.
 Dialysatum BÜRGER 34.
 Diamant 301, 302, 303,
 304, **305**.
 — Atomwärme 223.
 — öl 689.
 Diamin-azofarben 179.
 — CJ 5.
 — echtgelb 149.
 — farben 94.
 — grün 203.
 — nitrazolfarben 179.
 — nitrazolschwarz 191.
 Diaminocapronsäure 495.
 Diaminodiphenyl-amin
 13, 162.
 — harnstoffdisulfosäure
 6.
 — methan 41.
 Diaminoditolyllamin 40.
 Diaminogenblau 3.
 Diamino-naphthalin-
 sulfosäure 6.
 — phenol 167.
 — säuren 510.
 — thiopropionsäure 495.
 — valeriansäure 495.
 Diamin-reinblau 149, 187.
 — scharlach 182.
 Dianilrot 149.
 Dianisidin 7, 10, 11, 21,
 42, 43, 160, 162, 188.
 — blau 128, 129, 189.
 — blau, Druckvorschrift
 165.
 — naphtholblau 165.
 Diaphragmenverfahren
 541.
 Diastafor 117.
 Diäthyl-amin 1.
 — anilin 1.
 — barbitursäure 1, 49.
 — cyanessigester 1.
 — diiminooxypyrimidin
 2.
 — dioxyaminopyrimidin
 2.
 — diphenylharnstoff 3.
 — iminobarbitursäure 1.
 — malonamid 2.
 — malonsäure 1.
 — malonsäureester 1.
 — malonylguanidin 2.
 — malonylhalogenide 2.
 — malonylharnstoff 1.
 — phenylendiamin 292.
 — sulfat 3.
 — toluidin 18.
 Diatomit 3.
 Diazanil-blau 3.
 Farbstoffe 3, 179.
 — rosa 3.
 — scharlach 3.
 — schwarz 3.
 Diazellose 3.
 Diazin-blau 4, 141, 291.
 — Farbstoffe 3.
 — grün 4.
 — schwarz 4.
 Diazoamino-benzol 17.
 — verbindungen 16.
 Diazo-anilin 48.
 — anisol 11.

- Diazoanthranilsäure 14, 15.
 Diazobenzol 18, 726.
 — carbonsäuren 13.
 — chlorid 12.
 — perbromid 13, 19.
 — perchlorat 13.
 — säure 19.
 — sulfosäuren 13, 14, 15, 18, 509.
 Diazoblau 4.
 — schwarz 4.
 Diazo-bordeaux 4.
 — braun 4.
 Diazobrigant-grün 4.
 — orange 4.
 — scharlach 4.
 — schwarz 4.
 Diazo-cyanate 19.
 — dianisidin 163.
 — dunkelblau 5.
 — echtschwarz 5.
 — essigester 21.
 — Farbstoffe 4.
 — gelb 5.
 Diazogen-blau 5.
 — bordeaux 5.
 — braun 5.
 — Farbstoffe 5.
 — grün 5.
 — korinthe 5.
 — orange 5.
 — rot 5.
 — scharlach 5.
 — schwarz 5.
 Diazo-geranin 5.
 — imide 19.
 — indigoblau 5.
 Diazolicht-bordeaux 6.
 — farben 6, 179.
 — gelb 6.
 — grün 6.
 — rot 6.
 — scharlach 6.
 — violett 6.
 Diazo-marineblau 5.
 — metallverbindungen 19.
 — methan 6, 11, 21.
 Diazonaphthalin 18, 192.
 — Darstellung 190.
 — sulfosäure 13, 18.
 Diazonaphtholsulfosäure 13.
 Diazonitrilanilin 41, 42, 48, 163, 179, 182, 283.
 — Darstellung 190.
 Diazonium-hydrate 14.
 — lösung 7.
 — rhodanide 18.
 — salze 11.
 — trihaloide 13.
 — verbindungen 12.
 — verbindungen, haltbare 9.
 Diazo-olive 5.
 — orange 5.
 Diazophenyl-blau 7.
 — Farbstoffe 7.
 — schwarz 7.
 Diazo-reaktion 509.
 — reinblau 5.
 — rotblau 5.
 Diazo-rubin 5.
 — schwarz 5.
 — sulfanilsäure 18, 44, 290.
 — sulfonate 19.
 Diazotate 19.
 Diazotieren 7.
 — auf der Faser 11.
 Diazoverbindungen 11.
 — aliphatische 21.
 — haltbare 163.
 Diazoxylol 18.
 — salze 13.
 Diazurin 21.
 Dibenzylanilin-disulfosäure 726.
 — sulfosäure 726.
 Dibrom-dinitrofluorescein 566.
 — fluorescein 566.
 — propyldiäthylbarbitursäure 38.
 Dicalciumphosphat 260, 266, 237.
 Dichlor-anilin 13, 18, 163.
 — benzol 21.
 — fluorescein 730.
 — fluoresceinchlorid 293.
 — hydrin 21.
 — nitrilanilin 8.
 — tetrabromfluorescein 730.
 Dichroismus 21.
 Dichte 21.
 Dichtflächen 22.
 Dichtungen 22.
 Dichtungsmaterialien 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28.
 Dicköl 28, 556.
 — saft 28.
 Dicotin 82.
 Dicyan-diamid 2.
 — diamidin 2.
 Dicystein 495.
 Didym 29, 568, 575.
 Didymin 29.
 Didym-nitrat 590, 591.
 — salicylat 289.
 — salze 591, 592.
 Dielektrikum 29.
 Dielektrischer Trog 29.
 Dielektrizitätskonstante 29.
 Dieselmotoren 30.
 — öl 700.
 Diffusion 30.
 Diffusionsmessung 31.
 Diäluordiphenyl 31, 567.
 Digalen 31, 33.
 Digifolin 34.
 Digipan 34.
 Digipuratum 33, 34.
 Digistrophan 34.
 Digitaferm 35.
 Digitalein 33, 34.
 Digital „Golaz“ 35.
 Digitaligenin 32.
 Digitalin 31, 32, 66.
 Digitalis 50.
 — glykoside 31.
 — präparate 33.
 — „Winckel“ 35.
 Digitalone 35.
 Digitalose 32.
 Digitan 35.
 Digitogenin 33.
 Digitonin 33, 34, 66.
 Digitophyllin 33.
 Digitoxigenin 32.
 Digitoxin 32, 33, 34, 66.
 — säure 32.
 — solubile titratum 34.
 Digitoxinum solubile 33.
 Digitoxose 32.
 Digityl 35.
 Diglycylglycin 501, 502.
 Dihydroterpene 639.
 Dihydroxyphenyläthylmethylamin 567.
 Diimino-alkylbarbitursäuren 2.
 — dialkyloxypyrimidine 2.
 Dijod-acetylen 35.
 — fluorescein 730.
 Dijodoform 35.
 Dijodsalicylsäure 35.
 — methylester 35.
 Dijodtyrosin 504.
 Dikafett 35.
 Diketopiperazine 496.
 Dilatometer 35, 36.
 Dillsamen 74.
 Dimethoxyisochinolin-carbonsäure 560.
 Dimethylamin 36.
 Dimethylamino - azobenzol 36.
 — benzaldehyd 509.
 — naphtholsulfosäure 39, 40.
 Dimethyl-anilin 4, 36, 41.
 — anthracen 36.
 — arsinsäure 36.
 — benzole 36.
 Dimethylbenzyl-ammoniumsulfat 185.
 — phenylammoniumchlorid 128.
 — phenylammonium-sulfosäure 185.
 Dimethyl-dioxim 36.
 — diphenylharnstoff 37.
 — glyoxim 36, 478.
 — naphthaline 37, 641.
 — phenole 37.
 — phenylbenzylammoniumchlorid 189.
 — phenylpyrazolon 37.
 — pyridine 37.
 — sulfat 37.
 — toluidin 37.
 Dimopyran 37.
 Dimorphismus 37.
 Dinasteine 37, 368, 369.
 Dinatriumcyanamid 2.
 Dinitranilin 8, 18, 38.
 Dinitro-anthraflavindisulfosäure 729.
 — benzol 38.
 — biphenyl 16.
 — chlorbenzol 38.
 — dibenzylsulfosäure 40.
 — diphenylamin 38.
 Dinitro-fluorescein 566.
 — glycerin 38.
 — naphthalin 38, 222, 294, 678.
 — naphthol 38.
 — phenol 38.
 Dinitrosoresorcin 146, 167, 173, 191, 196.
 Dinitro-stilbendisulfosäure 40.
 — toluidin 8.
 — toluol 38.
 Diogen 38.
 Diogenal 3, 38.
 Dionin 38.
 Diosmin 66.
 Diosphenol 66.
 Dioxin 38.
 Dioxy-anthrachinone 38.
 — benzoessäure 38.
 — benzole 38.
 — naphthalin 38.
 — naphthalinsulfosäure 43, 163.
 — naphthochinon 143.
 — naphthoesulfosäure 42, 43.
 — weinsäure 38, 295.
 Dipentamethylene 635.
 Dipenten 39.
 Dipeptide 494.
 Diphenblau 39.
 Diphenol 14.
 Diphenyl 16, 39.
 Diphenylamin 39.
 — blau 39.
 — schwarz 205.
 Diphenylbenzol 634.
 Diphenylblau 39.
 — base 39.
 — schwarz 39.
 Diphenyl-braun 39.
 — catechin 40.
 — chloregelb 40.
 — chrysoin 40.
 — citronin 40.
 Diphenylecht-blau 40.
 — bordeaux 40.
 — braun 40.
 — gelb 40.
 — grau 40.
 — rot 40.
 — schwarz 40.
 — violett 41.
 Diphenyl-Farbstoffe 39.
 — grün 41.
 — methan 41.
 — methan-Farbstoffe 41.
 — orange 40.
 — rot 41.
 Diphenylschwarz 159, 193.
 — base 41, 126, 159, 160.
 — öl 41, 160, 166.
 Diphenyl-tetrazoniumchlorid 7.
 — tiefblau 41.
 Diphtherie-Heilserum 41.
 Diplosal 41.
 Dipropäsin 42.
 Dipropylbarbitursäure 3, 42.

- Dipropylmalonylharnstoff 42.
 Direkt-blauschwarz **42**, 44.
 – bordeaux 44.
 – braun **42**, 43.
 – brillantblau 43.
 – catechin 43.
 – dunkelbraun 44.
 Direktecht-braun **42**.
 – gelb 44.
 – rot 43, 44.
 – säurerot **42**.
 – scharlach 43.
 – schwarz 43, 44.
 Direkt-Farbstoffe **42**, **44**.
 – gelb 43, **44**.
 – grün 43, 44.
 – himmelblau 43.
 – indigoblau 43.
 – lichtblau 43.
 – orange 43, **44**.
 – reinblau 44.
 – rosa 43, **44**.
 – rot 44.
 – safranin 43.
 – schwarz 44, **45**.
 – tiefschwarz **45**.
 – violett 43, 44, **45**.
 Disazofarbstoffe 45.
 Dismembratoren 45.
 Disotrin 34.
 Dispargen **45**.
 Dispersion **45**.
 – anormale 45.
 Dissipatoren **45**.
 Dissoziation **46**.
 – elektrolytische 47.
 Dissoziationsgrad 47.
 Disulfide, aromatische 15.
 Dithion **47**.
 – säure 47.
 Dithiosalicylsäure 15, 47.
 Ditolyphenylendiamin 39.
 Dittochromotypie 48.
 Diuretin 47.
 Dividivi 47.
 Docht 691.
 – kohle 48, 529, 536, 590.
 Döglingtran 48.
 Dogwood Bark 82.
 Doktor 101.
 Dolomit 48, 367, 369, 422, 429.
 – Analyse 433.
 – brennofen 429.
 – steine 369.
 Domingoalazarin-blau 48.
 – bordeaux 48.
 – braun 48.
 – Farbstoffe **48**.
 – schwarz 48.
 Domingoblau 48.
 – schwarz 48.
 Domingochrom-braun 48.
 – Farbstoffe **48**.
 – gelb 48.
 – grün 48.
 – rot 48.
 – schwarz 48.
 Domingo-Farbstoffe **48**.
 Domingo-grün 48.
 – schwarz 48.
 – violett 48.
 Donarit **48**.
 Dongolaleder 48.
 Doppel-adler 49.
 – antimonfluorid 125.
 – brillantscharlach **48**, 49.
 – farbendruck 48.
 – Hartmühle 258.
 – ponceau **48**.
 – salze **48**.
 – scharlach **49**, 292.
 Doppelsuperphosphat 226, **255**.
 – Analyse 256.
 – Anwendung 256.
 – Wirkung 256.
 Doppel-tonfarbendruck 48.
 – vitriol **49**, 492.
 – vorwärmer 664.
 Dormiol **49**.
 Dormonal 49.
 Dosenkessel 648, 652.
 Dosiermaschinen 49.
 Dost 62.
 Dotteröl 49.
 Dowsongas 49.
 Drachenblut 49, 710.
 Dracorubinprobe 710.
 Draht 355.
 – emaille 553.
 – glas 49.
 Dreh-kreuz 743.
 – messer 355.
 – rohören 366.
 – rost 441.
 – rostgaserzeuger 441.
 Drehung, optische **49**.
 Dreifarben-druck 50, 106.
 – photographie 50.
 Drescher **50**.
 Drittelsilber **50**.
 Drogen **50**.
 – animalische 89.
 – Aufbewahrung 52.
 – Ausbeute 52.
 – Ernte 51.
 – Handel 52.
 – Herkunft 50.
 – mineralische 90.
 – Prüfung 52.
 – reiche 50.
 – Systematik 53.
 – Verpackung 53.
 Droserin **90**.
 Druck-birnen 208.
 – blau **91**, 140, 141.
 – braun **91**.
 – direkter 138, 139.
 Druckerei **91**.
 – Allgemeines 95.
 – chemische Hilfsmittel 121.
 – Historisches 91.
 – Koloristisches 205.
 – Literatur 207.
 – mechanische Hilfsmittel 99.
 Druckerschwärze 208, 491.
 Druckfarben 208.
 – Zusammensetzung 133.
 Druckfässer **208**.
 – Material 209.
 – Verwendungszweck 210.
 Druckfilter 210.
 Druckgefäße **210**, 240.
 – gepanzerte 210.
 Druckindustrie 91, 141.
 Druckmaschine 96, 102, 104.
 – Farbenverbrauch 103.
 – zwölfarbig 101.
 Druckmesser 210.
 – methoden 97.
 – minderungsventile 210.
 – pumpen 210.
 – reduzierventile 210, 217, 219, 220.
 Druckregler 210.
 – Anwendung 222.
 Druck-regulatoren **210**.
 – rezepte 133.
 – schwarz 147, **222**.
 – tisch 99.
 – und Färbeverfahren, kombinierte 138.
 – verfahren 107, 139.
 – vorschritten 141.
 – walzen 102, 104.
 – wasserleitungsschlauchkupplung 27.
 DRUMMONDSches Licht 222.
 Drüsen 85.
 Duatol-blau 223.
 – bordeaux 223.
 – braun 223.
 – brillantblau 223.
 – Farbstoffe **223**.
 – scharlach 223.
 – schwarz 223.
 Dubletten 305.
 Dödelinger Verfahren 427.
 DUFTON-GARDNER Licht 223.
 Dulcamarin 70.
 Dulcin **223**.
 Dulcinol **223**.
 – Schokolade 223.
 Dulciphosphorsäure 519.
 DULONG-PETITSches Gesetz **223**.
 Düngekalk, Bernburger 273.
 Düngemittel, Anwendung 274.
 – Gehaltsgarantie 257.
 – Geschichtliches 223.
 – kalkhaltige 272.
 – künstliche **223**.
 – künstliche, Absatzsteigerung 282.
 – künstliche, Literatur 282.
 – Statistik 275.
 – stickstoffhaltige 266.
 Dünger, gemischte 226, 261.
 Dünger, phosphorsäurehaltige 226.
 – stickstoffhaltige 226.
 Düngesalz 270.
 Dunkel-blau, Druckvorschrift 141, 146, 153, 171, 197.
 – braun, Druckvorschrift 173.
 – braunsalz **283**.
 – granat, Druckvorschrift 173.
 – grau, Druckvorschrift 142.
 – grün **283**.
 – grün, Druckvorschrift 173.
 – rot, Druckfarbe 172.
 – violett, Druckvorschrift 146, 171.
 Dünnsaft 283.
 Dünspitzmaschine 500.
 Duotal 283.
 Duplexmaschine 107, 283.
 Duralumin **283**.
 Duranametall **283**.
 Durol **283**.
 DÜRONsche Streudüse 284.
 Dürschenöl 283.
 Dürstenblut **283**.
 Düsen **283**.
 – böden 430.
 – regler **288**.
 – wächter 288.
 DWIGHT-LLOYD-Verfahren 366.
 Dymal **289**, 590.
 Dynamidon **289**.
 Dynamit 289.
 Dynamo-blech 355.
 – büsten 527, 528, 530, 538.
 Dyne **289**.
 Dysprosium 289, 567, 568, 570, 578.
 – chlorid 580.
 – Darstellung 589.
 – nitrat 577.
 – oxyd 588.
 – Spektrum 588.
 – spezielles Verhalten 589.
 Dytol 678.
 E.
 Ebaga **290**.
 Eboli-blau 290.
 – dunkelblau 290.
 – Farbstoffe **290**.
 – grün 290.
 – neublau 290.
 Ebonit 290.
 Echtazogranat **290**.
 Echtabaumwoll-blau 175, **290**.
 – braun 290.
 – rot **290**.
 Echtbeizen-blau **290**.
 – gelb 290.
 – schwarz 291.

- Echtblau 196, 197, 198, **291**.
 – schwarz **291**, **294**.
 Echt-bordeaux **291**.
 braun **291**.
 Echtcyanin-blau **291**.
 braun **291**.
 – dunkelblau **291**.
 – farbstoffe **291**.
 grau **291**.
 grün **291**.
 – marineblau **291**.
 Echtdampfgrün 127, 142, 146, 147, 161.
 – Druckvorschrift 147.
 Echtdruckgrün **291**.
 – dunkelblau **291**.
 – gelb 196, **291**.
 – grün **291**.
 – heitsprüfungen 292.
 Echtlcht-gelb **292**.
 – grün **292**.
 – orange **292**.
 Echt-marineblau **292**.
 – neublau **292**.
 – neutralviolett **292**.
 – orange **292**.
 – ponceau **292**.
 – rot **292**, **293**.
 Echtsäure-blau **293**.
 – bordeaux **293**.
 – cochenille **293**.
 – cyanin **293**.
 – eosin **293**, **294**.
 – fuchsin **293**.
 – gelb **293**.
 – grün **294**.
 – marineblau **294**.
 – orange **293**.
 – phloxin **294**.
 – ponceau **294**.
 – rot **294**.
 – schwarz **294**.
 – violett **294**.
 Echt-schwarz **294**.
 – seidenrot **295**.
 Echtsulfon-schwarz **295**.
 – violett **295**.
 Echtwoll-gelb 39, **295**.
 – grün **295**.
 Economin 689.
 EDELEANU-Verfahren 676.
 Edelerden 567.
 Edelgase **295**, 613.
 – Analyse 300.
 – Atomgewichte 295.
 – Bildung 296.
 – Darstellung 298.
 – Diffusionsfähigkeit 297.
 – Eigenschaften 297.
 – Geschichtliches 295.
 – Literatur 301.
 – Litergewichte 297.
 – Nachweis 300.
 – physiologische Eigenschaften 297.
 – Schmelzpunkte 297.
 – Siedepunkte 297.
 – Spektren 297.
 – Symbole 295.
 – Valenzzahl 295.
 Edelgase, Verwendung 300.
 – Vorkommen 296.
 – Wasserlöslichkeit 297.
 Edelmetalle, kolloidale 524.
 Edelsteine, Analyse 303.
 – Brechungsindex 303.
 – Dichroismus 303.
 – Dispersion 303.
 – Doppelbrechung 303.
 – Handelsbezeichnung 323.
 – Härte 302.
 – künstliche **301**.
 – Literatur 323.
 – Nachahmungen 304.
 – Pleochroismus 303.
 – Schmelzpunkt 302.
 – synthetische 302.
 – Unangreifbarkeit 302.
 – Wärmeleitfähigkeit 302.
 – Wirtschaftliches 322.
 Edelweiß 690.
 Edestin 511.
 Edinol 323.
 Egalisierungsfarbstoffe 323.
 Eglatol **323**.
 EHRLICHsche Reaktion 509.
 Eialbumin 124, 125, 167, 168.
 – verdickung 125.
 Eibischblätter 66.
 Eichel-kaffee 79.
 – kakao 79.
 Eicheln 79.
 Eichenrinde 82.
 Eidotter, Zusammensetzung 515.
 Eier-albumin 509, 514.
 – Einfuhr 524.
 – eiweißpräparate 518.
 – Konservierung 515.
 Eigone **324**.
 Eiklar 515.
 Eikonogen 324.
 Einbadchrom-braun 324.
 – farbstoffe **324**.
 – grau 324.
 Ein-dampfen 324.
 – satzhärten 476.
 – schlüsse 415.
 Eintauchessigbildner 755.
 Eis 324.
 – blüte 72.
 – bordeaux 146.
 – calorimeter 36.
 Eisen 209, 226, 283, 306, 307, 309, **324**, 485, 487, 539, 541, 542.
 – Abkühlungskurve 325.
 – Abschrecken 342, 346.
 – acetat 127, 485, 487, 509.
 – alaune **487**.
 – aluminat 522.
 – allotrope Modifikationen 325.
 – ammoniakalaun 487.
 Eisen, Analytisches 476.
 – Apparatur 483.
 – Ausdehnungskoeffizient 326, 337.
 – Ausglühen 344.
 Eisenbahn-achsenöl 671.
 – schienen 355.
 Eisen, Beizbrüchigkeit 337.
 Eisenbeize 111, 112, 127, 142, 173, 176, 186, **485**.
 – für Grün 173.
 – für Lila 173.
 – Zusammensetzung 177.
 Eisen, Bestimmung 479, 486.
 – Biegungsfestigkeit 340, 357.
 – blau **485**.
 – Blaubruch 341.
 – bromür **487**.
 – Bruchdehnung 326, 340.
 – Bruchgrenze 343.
 – carbid 328, 329, 334, 344, 372.
 – carbonat 363, 374.
 – casein 522.
 – chamois 170.
 – chemisch reines 324.
 – chloride 327, 416, **487**, 522.
 – chlorür 324, 327, 487, 491.
 – chlorür - Doppelsalze 487.
 – chromat 488.
 – cyanid 486.
 – cyanür 486.
 – Dehnung 341, 343, 348, 350, 351, 353.
 – disulfid 493.
 – Dünflüssigkeit 337, 338.
 – eiweiß, phosphorhaltig 523.
 – Elastizitätsgrenze 343, 348.
 – Elastizitätsmodul 326.
 – elektrischer Leitungswiderstand 345, 349, 351, 352.
 – elektrolytisches 324.
 – Erfindung 370.
 – Erhitzungskurve 325.
 Eisenerze **361**, 469.
 – Agglomerieren 363.
 – basische 361.
 – Brikettieren 363.
 – Rösten 363.
 – saure 361.
 – selbstgehende 361.
 – Verunreinigungen 361.
 – Vorbereitung 362.
 – Zusammensetzung 364, 365.
 Eisen-farben **485**.
 – Faulbruch 338.
 – Festigkeit 345.
 – Fließgrenze 326, 340, 345, 350, 351, 353.
 Eisen-gallustinte 492.
 – Gaseinschlüsse 417.
 – Gebrauchseigenschaften 337, 339.
 – gediegenes 360.
 – Gefüge 325.
 – gewerbliches 326.
 – gewinnung, Rohstoffe 360.
 – Gießbarkeit 337.
 – gießerei 370.
 – Gießverfahren 418.
 – glanz 362, 364, 365, 489, 607.
 – glimmer 362, 489.
 – glimmerschiefer 489.
 – (haltige)-Bronze **485**.
 – Hämmerbarkeit 337, 338, 345.
 – hämol 522.
 – Härte 348.
 – Härte 326, 342, 345, 348, 350, 351, 353.
 – Härtebestimmung 340.
 – Hochofenbilanz 405.
 – holzessigsäures 127, 144.
 – hut 62.
 – hutknollen 60.
 – hydroxyd 326, 484, 488, 489, 490.
 – kaliumalaun **487**.
 – Kaltbearbeitung 343.
 – Kaltbruch 339, 348.
 – Kalthärtung 339.
 – Kerbschlagbiegeprobe 340.
 – Kerbzähigkeit 348, 349, 351, 353.
 – kies 491.
 – Kobalt, Zustandsdiagramm 336.
 – Koerzitivkraft 326, 345, 349, 352.
 – Kohlenoxyd 337.
 – Kohlensäure 337.
 Eisen-Kohlenstoff 415.
 – Gefüge 329.
 – legierungen 328.
 – Zustandsdiagramm 327.
 Eisen-Kupfer, Zustandsdiagramm 335.
 Eisenlegierungen **485**.
 – Legierungsbestandteile 327.
 – Leitungswiderstand 326.
 – Literatur 484.
 – magnetische Eigenschaften 326, 343.
 Eisenmangan 396.
 – chromsalze 677.
 – peptonat 522.
 – Zustandsdiagramm 333.
 Eisen, mechanische Formgebung 342.
 – mennige 485, 489, 490, **607**.
 – metaphosphat 523.
 – Nachweis 486.

- Eisen, Nickellegierungen 360.
 – Nickel, Zustandsdiagramm 334.
 – nitrat 127, 485, **488**.
 – nitrid 337, 487.
 Eisenoocker 607.
 – Druckvorschrift 170.
 Eisen-oxalat 489.
 – oxychlorid 486, 488.
 Eisenoxyd 138, 228, 229, 237, 274, 317, 318, 324, 360, 362, 488, **489**, 490, 493, 543, 545, 548, 550, 551, 559, 605, 677, 680.
 – hydrat 605, 607.
 – Kohlenoxyd 372.
 Eisenoxydul 336, 344, 360, 372, 373, 379, 398, 399, 400, 426, 433, 434, 435, 436, 437, 448, 449, 450, 454, 455, 489, 548, 605.
 – hydrat 607.
 – Kohlenoxyd 371.
 – Kohlenstoff 372.
 – oxyd 326, 373, 490, 491, 541.
 – sulfat 324, 491.
 Eisen, Passivität 327, 484.
 – peptonat 522.
 – Permeabilität 326.
 – phosphate 260, 491.
 – phosphid 332, 344.
 Eisen-Phosphor 415.
 – – Gefüge 332.
 – – Zustandsdiagramm 332.
 Eisen, Polterprobe 339.
 – präparate **485**, 521.
 – pyrolignit 145, 177.
 – pyrophorisches 324.
 – Querschnitt 340.
 – rahm 607.
 – Regenerieren 342.
 – rhodanid 127.
 – Rotbruch 338, 348.
 – sajodin **486**.
 – salze 485.
 – Sauerstoff 336.
 – säure 486.
 – Schlagfestigkeit 357.
 – Schmelzpunkt 338.
 – Schmelzwärme 326, 337, 338.
 – schmiedbares 326, 340, 344.
 – Schmiedbarkeit 337, 338, 348, 352, 353.
 – Schmieden 342.
 – Schmiedetemperatur 343.
 – Schneidbarkeit 337, 339.
 – schwamm 374.
 – schwarz 147.
 – Schwefel, Gefüge 332.
 – Schweißbarkeit 337, 339, 348, 353.
 – Schwindmaß 338.
 – sesquisulfid 493.
 – silicide 486.
 – Silicium 331.
 Eisen-somatose **486**.
 – spezifische Schlagarbeit 340, 341.
 – spezifische Wärme 326, 337, 338.
 – Sprödigkeit 341.
 – statische Zugfestigkeit 339.
 – Stickstoff 336.
 – sulfate **491**.
 – sulfide 491, **493**.
 – technisches 337.
 – technisch reines, Eigenschaften 341.
 – thermische Eigenschaften 326.
 – tinktur 485.
 – Titan 335.
 – überhitztes 342.
 – Vanadium, Zustandsdiagramm 335.
 – verbindungen **486**.
 – Verwendung 482.
 – vitriol 49, 153, 170, 487, 489, 491, 494.
 – Walzen 342.
 – Wärmebehandlung 342, 346.
 – Wärmeleitfähigkeit 326, 352.
 – Warmformgebung 342.
 – wässer 485.
 – Wasserstoff 337.
 – Wirtschaftliches 480.
 – Zugfestigkeit 326, 341, 343, 348, 350, 351, 353.
 Eisessig 494, 724.
 Eisfarben 164, 494.
 – Anwendung in Druckerei 161.
 Eis-maschinenöl 700.
 – rot 146.
 Eiweiß 79, 524.
 – Alkaloide 523.
 – Altern 508.
 – Aluminiumphosphat 523.
 – Arsensäure 523.
 – Arsenverbindungen 523.
 – Bleiphosphat 523.
 – Brechungskoeffizient 505.
 – Calciumphosphat 523.
 – chemie **494**.
 – Einfuhr 525.
 – Formaledehyd 523.
 – Gallensäuren 523.
 – Guajacol 523.
 – Halogenwasserstoffsäure 523.
 – Hitzekoagulation 508.
 – Hysteresis 508.
 – Ionisation 507.
 – Kolloidzustand 506.
 Eiweißkörper **494**; s. auch Proteine.
 – Bausteine 494, 511, 512.
 – Fällungen 510, 511, 512.
 Eiweißkörper, Herkunft 510, 511, 512.
 – Koagulierbarkeit 510, 511, 512.
 – Konstitution 494.
 – Krystallisierbarkeit 510, 511, 512.
 – Literatur 525.
 – Löslichkeit 510, 511, 512.
 – Reaktionen 510, 511, 512.
 – Statistik 525.
 – Technologie **513**.
 – Verhalten zu Fermenten 510, 511, 512.
 Eiweiß - Kupferphosphat 523.
 – Kupferverbindungen 524.
 – Molekulargewicht 506.
 – Phenole 523.
 – präparate 517.
 – Quecksilberphosphat 523.
 – Quecksilberverbindungen 523.
 – Quellungsvermögen 507.
 – Reaktionen 507, 509.
 – Schwefelverbindungen 523.
 – Silberphosphat 523.
 – Silberverbindungen 523.
 – Tannin 523.
 – Verbrennungswärme 505.
 – Wismutjodid 523.
 – Wismutphosphat 523.
 – Wismutverbindungen 523.
 – Zinkphosphat 523.
 – Zinkverbindungen 524.
 Ekajodoform **525**.
 EKEDAHLSche Kammerentleerung 246.
 Ekgonin 525.
 Ekgonobitumen 624.
 Eklips-blau 525.
 – braun 525.
 – bronze 525.
 – dunkelbraun 525.
 Eklipsecht-braun 525.
 – grün 525.
 – olive 525.
 Eklips-Farbstoffe **525**.
 – gelb 525.
 – grün 525.
 – korinth 525.
 – olive 525.
 – phosphin 525.
 – schwarz 525.
 – violett 525.
 Ekrasit **525**.
 Ektogan **525**.
 Elainsäure 525.
 Elarson 525, 729.
 Elastin 497, 511.
 Elbon **525**.
 Electrargol 542.
 Electrauril 542.
 Electr-Hg 542.
 Electrit 525.
 Electro-collargol 542.
 – mercuriol 542.
 – palladiol 542.
 – platinol 542.
 Elefantenläuse 74.
 Elektrische Beleuchtung 525.
 – Glühlampen 525.
 Elektrische Kohlen **525**.
 – – Fabriken 539.
 – – Fertigstellung 535.
 – – Glühen derselben 533.
 – – Literatur 540.
 – – Pressen derselben 532.
 – – Rohmaterialien 526.
 – – Statistik 539.
 – – Verkupferung 536.
 Elektrische Meßinstrumente **540**.
 – Öfen 534, 535, 540.
 Elektrit 289.
 Elektroden 491, 525, 527, 528, 529, 530, 536, **540**.
 Elektro-graphitierung 534.
 – hochofen 407, 408.
 – kolloidale Metalle **542**.
 Elektrolyse 541, **542**.
 Elektrolyte **542**.
 Elektrolyteisen 324.
 Elektromotorische Kraft **542**.
 Elektronen **543**.
 Elektro-rubin 289.
 – stahl 370, 543.
 Elektrostahlverfahren, Geschichtliches 466.
 – Metallurgischer Verlauf 468.
 – Öfen 466.
 Elektrothermie 540, **543**.
 – verfahren 469, 470.
 Elektrum **543**.
 Elemente, galvanische 543.
 Elemi 543.
 Elevatoren 543.
 Elfenbeinschwarz 543.
 Ellagsäure 60, 543.
 ELMORE-Verfahren 684.
 Elsässer Grün **543**.
 Email 543.
 – à taille d'espagne 552.
 – champ-levé 552.
 – cloisonné 553.
 – de basse taille 552.
 – de ronde bosse 553.
 Emaille **543**.
 – Auftragen der 555.
 – Ausgangsmaterialien 544.
 – Bereitung 545.
 – Bestandteile 543.
 – bildner 543.
 – Brennen der 556.
 – Einteilung 546.
 – Feinbrandofen 557.

- Emaillie, Herstellung 554.
 — Literatur 560.
 schmelzofen 554.
 Statistisches 560.
 Stellen der 545.
 tigergeflechte 556.
 Emaillierfehler 559.
 — ofen 556, 557, 558.
 — prozeß 546.
 — soda 544.
 — technik 554.
 Emaillierung, Dekorationsverfahren 555.
 Email mixte 553.
 — translucide sur ciselure en relief 552.
 Emanosol 560.
 Embarin 560.
 Emeraldin 157.
 Emetin 55, 560.
 Eminrot 561.
 EMK 542.
 Emodin 58, 69, 82, 561.
 Empyroform 561.
 Emulgierbare Öle, Untersuchung 711.
 Emulsion 561.
 Emulsoren 667.
 Enderbury-Guano 227.
 Endläugenkalk 273.
 Endothermisch 561.
 Endotin 561.
 Energin 520.
 Enésol 561.
 Enflourage 561.
 Engel-rot 608.
 — wurzel 55.
 England, Druckmaschinenzahl 95.
 — Eisenerze 364, 365.
 — Roheisenerzeugung 480.
 — Superphosphatproduktion 277.
 ENGLER-Apparat 706, 707.
 — Zahl 694, 707.
 Englisch-gelb 561.
 — rot 485, 489, 608.
 Enlevagen 562.
 En pleine-Emaillie 552.
 Entfärbungs-kohle 562.
 — mittel, Regenerierung 663.
 Enthaarungsmittel 562.
 Entnebelungseinrichtungen 562.
 Entscheidungsmittel 564, 678, 709.
 Entstaubungsanlagen 564.
 Entwickler 4, 5, 6, 11, 566.
 Entwicklungsfarben 566.
 Enzian 50.
 — wurzel 55.
 Enzyme 566.
 Enzytol 566.
 Eosamin 566.
 Eosine 196, 566.
 Eosinscharlach 566.
 Eosolsaure Salze 566.
 Esot 567.
 Epicarin 567.
 Epichlorhydrin 567.
 Epidermin 567.
 Epinephrin 567.
 Epinine 567.
 Epiprenan 567.
 Epithol-gold 567.
 — silber 567.
 Eradit 567.
 Erarschwarz 567.
 Erbinerden 568, 572, 573.
 — Acetylacetone 578.
 — Ammoniumdoppeloxyalate 578.
 — Äthylsulfate 578.
 — Chromate 578.
 — Oxalate 578.
 — spezielles Verhalten 589.
 Erbium 567, 568, 570, 578, 579.
 — oxalat 582.
 — oxyd 589.
 — salze 589, 592.
 — Spektrum 589.
 — sulfat 572, 584, 585.
 Erbsen 224.
 Erdalkali-borate 530.
 — carbonate 530.
 — fluoride 529.
 — phosphate 530.
 Erdalkalien 507.
 Erdbeer-äther 567.
 — kraut 62.
 Erde, grüne 608.
 Erden 567.
 Erden, seltene 529, 567.
 — — Absorptionsspektren 579.
 — — Acetate 580.
 — — Äthylsulfate 574.
 — — Ausgangsmaterial 571.
 — — Basizität 570.
 — — Bestimmung 578.
 — — Carbonate 574, 580.
 — — Charakteristik 570.
 — — Chloride 580.
 — — Darstellung 571.
 — — Doppelnitrate 581.
 — — Doppelsulfate 574, 584.
 — — Emissionsspektren 579.
 — — Fluoride 580, 590.
 — — Formiate 580.
 — — Gruppenteilung 570.
 — — Gruppentrennung 573.
 — — Historisches 568.
 — — Hydroxyde 581.
 — — Literatur 592.
 — — Löslichkeit 571.
 — — Magnesiumdoppelnitrate 574.
 — — Mangandoppelnitrate 577.
 — — Niobate 569.
 — — Nitrate 581, 591.
 — — Oxalate 581.
 — — Oxychloride 580.
 — — Oxyde 583.
 Erden, seltene, Phosphate 584, 592.
 — — Reflexionsspektren 579.
 — — Spektralanalyse 579.
 — — spezielles Verhalten 587.
 — — Subphosphate 584.
 — — Sulfate 584.
 — — Sulfide 584.
 — — Tantalate 569.
 — — Titanate 569.
 — — Trennungsmethoden 574.
 — — Verbindungen 580.
 — — Verwendung 590.
 — — Vorkommen 569.
 — — Wertigkeit 571.
 — — Wolframate 590.
 Erdfarben 591, 592.
 — aluminiumhaltige 604.
 — bariumhaltige 600.
 — braune 609.
 — Brennen 598.
 — Calcinieren 598.
 — calciumhaltige 602.
 — Formen 600.
 — gelbe 605.
 — geschönte 594.
 — graue 611.
 — grüne 608.
 — Literatur 612.
 — Mischen 599.
 — rote 606.
 — Schönen 599, 600.
 — schwarze 611.
 — Trocknen 596.
 — weiße 600.
 Erdfette 90.
 Erdgas 367, 612.
 — Analyse 614, 716.
 — geographisches 615.
 — Geschichtliches 615.
 — Literatur 618.
 — Untersuchung 618.
 — Verschwendung 617.
 — Verwendung 616.
 — Zusammensetzung 613.
 Erdharz 715.
 Erdnußöl 618.
 Erdöl 37, 618.
 — Abfallprodukte 678, 702, 711.
 — Adsorption 628.
 — animalischer Ursprung 622.
 — argentinisches 642.
 — Ausdehnungskoeffizient 635.
 — Beleuchtungsmaterial 683.
 — californisches 642.
 — canadisches 642.
 — Capillarität 627.
 — chemische Charakterisierung 631.
 — chemische Eigenschaften 631.
 — chemische Zusammensetzung 632.
 Erdöl, Chemismus der Bildung 623.
 — Crackprozeß 639.
 Erdöldestillate, Desodorisierung 677.
 — Desulfurierung 677.
 — Entscheinen 678.
 — Rektifikation 675.
 — Viscosität 694.
 Erdöl, Destillation 629, 664.
 — deutsches 643, 671.
 — Druckdestillation 640.
 — Elsässer 671.
 — Entstehung 621, 622.
 — Entzündungsfähigkeit 630.
 — Erkennung der Bestandteile 637.
 — Explosionsfähigkeit 630.
 — Explosionsgrenzen 630.
 — Flammpunktbestimmung 705, 706.
 — Fraktionierung 708.
 — galizisches 642, 670.
 — geographisch-geologisches 618.
 — Geschichtliches 618.
 — Gewinnung 644.
 — Heizmaterial 683.
 — Heizwert 630.
 — Japanisches 643.
 — Konsistenzbestimmung 707.
 — kosmischer Ursprung 621.
 — Lagerung 643, 645.
 — Lichtbrechung 626.
 — Literatur 714.
 — Löslichkeit 624.
 — mexikanisches 642.
 — mittelamerikanisches 642.
 — mittelkontinentales 642.
 — molekulare Beschaffenheit 625.
 — Nebenprodukte 702.
 — neuere Reinigungsverfahren 672.
 — nordamerikanisches 641.
 — optische Aktivität 624, 626.
 — ostindisches 642, 670.
 — pech 650, 711.
 — pennsylvanisches 648, 662.
 — peruanisches 642.
 — physikalische Eigenschaften 624.
 Erdölprodukte, Erstarrungspunkt 702.
 — Fremdstoffe 709.
 — Konsistenzbestimmung 708.
 — Schmelzpunkt 702, 703.
 — Untersuchung 702.

- Erdölprodukte, Verfallschungsmittel 709.
 — Verunreinigungen 709.
 — Wassergehalt 702.
 — Wertbestimmung 709.
 — Zusatzstoffe 709.
 Erdöl, profunde Bildung 621.
 — pyrogene Zersetzung 639, 640.
 — Raffination 654.
 — Redestillation 629.
 — rumänisches 643, 671.
 — russisches 642, 663.
 — schwefelreiches 669.
 — sorten, Charakterisierung 641.
 — spez. Gew. 625.
 — spezifische Wärme 628.
 — Statistik 711.
 — Staubbildung 684.
 — südamerikanisches 642.
 — terrestrischer Ursprung 621.
 — texanisches 669.
 — Transport 643, 646.
 — Treiböl 683.
 — Trennung der Bestandteile 637.
 — Untersuchung 709.
 — vadosse Bildung 621.
 — Vakuumdestillation 629.
 — Verarbeitung 648, 662, 669.
 — Verbrennungswärme 629.
 — Verdampfungswärme 629.
 — Verhalten beim Erhitzen 639.
 Erdöl, Verhalten gegen Chemikalien 638.
 — — — Formaldehyd 639.
 — — — Halogene 638.
 — — — Salpetersäure 639.
 — — — Sauerstoff 638.
 — — — Schwefel 638.
 — — — Schwefelsäure 638.
 Erdöl, Verwendung 683.
 — Viscosität 625.
 — Vorkommen 619.
 — weißes 642.
 — Wertbestimmung 709.
 — westindisches 642.
 — Wietzer 671.
 — Zähigkeit 625, 706, 707.
 — Zersetzungsdestillation 629, 639, 640, 648, 653.
 Erdpech 715.
 Erdwachs 623, 715.
 — Aufbereitung 719.
 — Aufbewahrung 721.
 — Aussehen 721.
 — Bergbaubetrieb 719.
 — Eigenschaften 717.
 Erdwachs, Entstehung 716.
 — Geruch 717, 718.
 — Handelstypen 721.
 — Literatur 725.
 — Löslichkeit 717.
 — Produktion 722.
 — Raffinierung 722.
 — Reinigung 722, 723.
 — Schmelzp. 717.
 — Statistisches 725.
 — Verschmelzen 720.
 — Verwendung 722.
 — Vorkommen 715.
 — Wertbestimmung 721.
 — Zusammensetzung 717.
 Erepin 501, 725.
 Erepton 518, 725.
 Erg 725.
 Ergon-Farbstoffe 726.
 Erganon-blau 726.
 — Farbstoffe 726.
 — gelb 726.
 — grau 726.
 — violett 726.
 Ergothionein 87.
 Ergotin 726.
 Ergotinin 87.
 Ergotinol 726.
 Ergotoxin 87.
 Ericolin 65, 74.
 Erie-Direkt-Black 726.
 — — Farbstoffe 726.
 — — Green 726.
 Erika 726.
 Erio-azurin 726.
 — blau 726.
 — carmin 726.
 — chlorin 727.
 Eriochromal-braun 729.
 — Farbstoffe 728.
 — grau 729.
 Eriochrom-azurin 727.
 — blau 727.
 — blauschwarz 727.
 — bordeaux 727.
 — braun 727.
 — cyanin 146, 727.
 — Farbstoffe 727.
 — flavin 728.
 — gelb 728.
 — geranol 728.
 — grün 728.
 — indigo 728.
 — olive 728.
 — phosphin 728.
 — rot 17, 728.
 — schwarz 728.
 — tiefbraun 727.
 — verdon 728.
 — violett 728.
 Erio-cyanin 726.
 — dictyonsäure 65.
 Erioecht-blau 726.
 — fuchsin 726.
 — violett 727.
 Erio-Farbstoffe 726.
 — flavin 727.
 — glaucin 727.
 — grenadin 727.
 — grün 727.
 — marineblau 727.
 Erio-phloxin 727.
 — rubin 727.
 — solidgelb 727.
 — violett 727.
 — viridin 727.
 Erlangerblau 485.
 Ernutin 726.
 Erucasäure 80, 729.
 Ervasin 729.
 — Calcium 729.
 Erweco-Alizarinsäure-blau 729.
 — — farbstoffe 729.
 — — rot 729.
 Erystypticum Roche 729.
 Erythren 729.
 Erythrin 729.
 Erythrit 730.
 Erythrocentaurin 65.
 Erythrol-nitrat 730.
 — tetranitrat 730.
 Erythrophloein 83.
 Erythrosin 730.
 Erythrozym 57.
 Erzbunker 384.
 Erze, Analyse 479.
 Erz-frischen 408, 409.
 — staub, Analyse 404.
 ESBACHSches Reagens 509.
 Escalin 730.
 Eseridin 78, 730.
 Eserin 78.
 Esparto 730.
 Essig 730.
 — bakterien 731.
 Essigbildner 734.
 — Aufgußweise 741.
 — Ausflußgeschwindigkeit 742.
 — Diffusionsvorgänge 739.
 — Einsäuerung 737.
 — Füllmaterial 735.
 Essig, Definition 730.
 — feld 753.
 — gärung 731, 737.
 — Geschichtliches 730.
 Essiggewinnung 732.
 — Aufgußsysteme 742.
 — Aufgußweise 741, 747.
 — Betriebskontrolle 756.
 — Bildnerleistung 740.
 — Bildnerleistung 740.
 — Bildnerleistung 740.
 — Mehrbildnerbetrieb 739.
 — Nährstoffe 733.
 — Pasteurverfahren 753.
 — Rohmaterialien 732.
 — Schnellleßigverfahren 734.
 — Spritessigfabrikation 738.
 — Verteilersysteme 743.
 Essiggut, Verteilung 743.
 — Verteilungssysteme 743.
 Essig, Haltbarkeit 753.
 — haut 731.
 Essigsäure 89, 125, 126, 127, 133, 140, 141, 142, 144, 145, 147, 148, 149, 154, 157, 165, 172, 173, 177, 179, 180, 189, 190, 191, 193, 195, 198, 201, 514.
 Essigsäure-äthylester 678.
 — Dielektrizitätskonstante 30.
 — Stärke-Tragantverdickung 141.
 — Tannin-Glycerinlösung 141.
 Essigspindel 756.
 — Verwendung 757.
 — Wirtschaftliches 757.
 Eucalyptus 50.
 — blätter 66.
 — öl 677.
 Eucasin 519.
 Euchrome 609.
 Euchrysin 140, 180.
 Eugenol 71, 84.
 Euphorbin 88.
 Euphorbium 88.
 Euphorbon 88.
 Europa, Leuchtölverbrauch 713.
 Europium 567, 569, 570, 577.
 — oxyd 588.
 — salze 588.
 — Spektrum 588.
 — spezielles Verhalten 588.
 — wismutnitrat 577.
 Euxenin 569, 572.
 Evonymin 83.
 Excelsin 511.
 Exothermisch 561.
 Expeditiomaschine 257.
 Extractum Digitalis depuratum 34.
 Extrakte 88.
 Extraktionsapparat 263, 264, 265.
 — benzin 686.
 Extraktor 264.
 EVERScher Emaillofen 558.
 — Säuremesser 554.
 F.
 Fabae 78.
 — calabaricae 78.
 — St. Ignatii 79.
 — Tonco 80.
 Fadengips 602.
 Fahrradreifenventil 27.
 Fäkaldüngemittel 266.
 Farbe-kufe 120.
 — maschinen 120.
 Farbensiebmaschinen 135.
 Farberden 592.
 — Feuchtigkeitsgehalt 593.
 — Gehalt 593.
 — Mahlen 597.
 — Prüfungsmethoden 592.
 — Schlämmen 593, 595.
 — Sichten 597.
 — Sieben 597.
 — Trocknen 596.
 — Verarbeitung 594, 595.

- Farberden, Zerkleinerung 595, 597.
 Färberei 120.
 Färberröte 57.
 Farb-glasuren 550.
 — kochkesselbatterie 131.
 — küche 131.
 — schilder 556.
 — stoffdrogen 53.
 Farbstoffe, direkte, Anwendung in Druckerei 179.
 — Verwendung in Druckerei 130.
 Färbungen, Ätzen der 177.
 Farbzuführungswalze 101.
 Farnkrautwurzel 59.
 Faserwachs 717.
 Fassadenfarben 604.
 Faulbaumrinde 82.
 Faulbruch 338, 412.
 Féculé 122.
 Federbaryt 601.
 Federn 355.
 Feder-spat 602.
 — stahl 355.
 — weiß 603.
 Feilen 355.
 Fein-gasreiniger 389.
 — korneisen 474.
 — schwarz, Druckvorschrift 148.
 Feldspat 226, 544, 547, 548, 549, 551, 553, 560.
 Felsenemaille 556.
 Fenchel 50, 74.
 — öl 677.
 Fergusonit 569.
 Fermente 501.
 Fernambuk 50.
 — holz 84.
 Ferratin 485, 522.
 Ferri-chlorid 485.
 — chlorwasserstoffsäure 488.
 — cyan 486.
 Ferricyan-alkali 177.
 — eisen 169.
 — kalium 144, 146, 148, 159, 170, 183; s. auch Blutlaugensalz, rotes.
 — wasserstoffsäure 157.
 Ferri-hydroxyd 490.
 — ion 486.
 — nitrat 327, 489.
 Ferrinol 522.
 Ferri-oxyd 489, 490.
 — pyrin 485.
 — sulfat 237, 487, 489, 492.
 — sulfid 493.
 Ferrit 326, 329, 330, 342, 344, 350, 352, 416, 475.
 Ferrite 490.
 Ferro-acetat 170.
 — chrom 485.
 Ferrocyan 486.
 — alkali 177.
 — ammonium 158.
 — dampfschwarz 112.
 — dampfschwarz, Druckvorschrift 159.
 Ferrocyan-eisen 169.
 — kalium 127, 145, 148, 157, 159, 169, 170, 179, 186, 187, 509; s. auch Blutlaugensalz, gelbes.
 — schwarz 157, 158.
 — wasserstoffsäure 157, 499.
 — zink 186.
 — zinn 169, 170.
 Ferro-ferrit 490, 491.
 — ion 486.
 — legierungen, Analyse 477.
 — mangan 396, 400, 403, 412, 433, 434, 448, 449, 455, 460, 469, 485.
 — molybdän 485.
 — nitrat 327.
 — oxalat 489.
 — oxyd 489.
 — phosphor 485.
 — rhodanat 146, 147.
 — silicium 331, 344, 398, 412, 433, 434, 455, 469, 484, 485, 543.
 — sulfat 125, 127, 147, 184, 324, 489, 491, 492.
 — sulfid 493.
 — titan 485.
 — vanadin 485.
 — wolfram 485.
 — wolfram, Analyse 478.
 Ferrum albuminatum 485.
 Fersan 522.
 Fett-abscheider 264.
 — drogen 53.
 — gas 214.
 — ponceau 290.
 — säuren 677.
 — stoffe 687.
 Feuchte Gase 617.
 Feuerschwamm 87.
 Fibrin 510, 515.
 Fibrinoglobulin 516.
 Fibrinogen 510, 515, 516.
 Fichten-nadelöl 677.
 — sprossen 70.
 Fieberbaumrinde 82.
 Filigranemaille 553.
 Filixsäure 59.
 Filtertisch 723.
 Finalmehl 520.
 Fingerhut-blätter 66.
 — blau 485.
 Finnland, Erdwachsvorkommen 716.
 Fisch-fleischproteosen, Manganverbindungen 517.
 — guano 262.
 Fischmehl 226, 242, 253, 262.
 — Analyse 266.
 — Anwendung 266.
 — Deutschlands Ausfuhr 279.
 — Deutschlands Einfuhr 279.
 — Wirkung 266.
 Flachdruck 100.
 Flachherdmischer 420.
 Flamekokohle 531, 536.
 Flamm-bogenkohle 531, 536, 537.
 — druck 192.
 — öfen 599.
 — ofenfrischen 472.
 — punkt 630.
 — punktbestimmung 705, 706.
 Flanschdichtungen 22, 23.
 Flansche 24.
 Flavazin 17, 196.
 Flavo-phosphin 140, 189.
 — purpurin 143.
 Flechten 86.
 — stoffe 86.
 Fledermausguano 266.
 Fleisch-eiweißpräparate 517.
 — extrakte 517.
 Fleischmehle 242, 253, 262, 263.
 — Analyse 266.
 — Anwendung 266.
 — Wirkung 266.
 Fleisch-peptone 517.
 — säfte 517.
 — solutionen 517.
 Fliegen, spanische 89.
 Flint-glas 304.
 — stein 544.
 Floh-braun 99.
 — samen 123.
 Floraspat 601.
 Flores Arnicae 70.
 — Carthami 73.
 — Cassiae 73.
 — Chamomillae 71.
 — Chrysanthemi 71.
 — Cinae 74.
 — Gnaphalii 71.
 — Humuli Lupuli 71.
 — Koso 72.
 — Lamii 72.
 — Lavandulae 72.
 — Malvae arboreae 73.
 — Malvae silvestris 72.
 — Millefolii 73.
 — Paeoniae 72.
 — Rhoeados 72.
 — Rosae 73.
 — Sambuci 71.
 — Verbasci 72.
 — Violae odoratae 73.
 — Violae tricoloris 73.
 Florida-erde 628.
 — Hardrock 227, 232.
 — Pepple 228.
 — Phosphat 227, 238, 239.
 — Phosphate, Absatzsteigerung 282.
 Floridin 655.
 Fluit meat 517.
 Fluor 226, 229, 237.
 — ammonium 580.
 — calcium 227, 228, 529, 531.
 — calcium, kolloidales 523.
 — chrom 48.
 — eiweiß 523.
 Fluorescein 730.
 — chlorid-294.
 Fluoresceine 566.
 Fluorin 678.
 Fluor-pseudocumol 567.
 — silicium 250.
 — wasserstoffsäure 240.
 Flußeisen 370, 414, 416.
 — Analyse 476.
 Flüssigkeitsverschlüsse 28.
 Fluß-mittel 543.
 — säure 237, 250, 287, 477, 543, 580.
 — schlacke 258.
 — spat 544, 547, 548, 549.
 Folia Althaeae 66.
 — Aurantii 69.
 — Belladonnae 69.
 — Betulae 65.
 — Boldo 65.
 — Bucco 66.
 — Castaneae vescae 67.
 — Cocae 66.
 — Digitalis 66.
 — Digitalis titrata 35.
 — Eucalypti 66.
 — Farfarae 67.
 — Gymnematis 68.
 — Hamamelidis 67.
 — Jaborandi 67.
 — Juglandis 68.
 — Lauri 67.
 — Malvae 67.
 — Maté 68.
 — Matico 68.
 — Melissa 68.
 — Menthae crispae 67.
 — Menthae piperitae 69.
 — Nicotianae 69.
 — Patchouli 68.
 — Rosmarini 69.
 — Salviae 69.
 — Sennae 69.
 — Stramonii 69.
 — Trifolii fibrini 65.
 — Uvae Ursi 65.
 Folliculi Sennae 80.
 Formaldehyd 41, 42, 44, 124, 128, 129, 143, 156, 167, 168, 169, 180, 488, 497, 519, 523, 524, 561, 677.
 — bisulfit 155, 156.
 — proteine 524.
 — sulfoxylat 451.
 Formolite 639.
 Formoltitration 497.
 Formonucleinsäure 524.
 FORTER-Ventil 445.
 Fortose 518.
 Fossile Organoide 631.
 Foulard 109, 110.
 Foulardieren 98.
 Frangulasäure 82.
 Frangulin 82, 561.
 Frankonit 724.
 Frankreich, Ausfuhr von Eisenerz 480.
 — Knochenmehl 278.
 — Rohphosphat 276.

- Frankreich, Ausfuhr von Superphosphaten 277.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Frankreich, Blechverbrauch 560.
 — Druckmaschinenzahl 95.
 Frankreich, Einfuhr von Abraumsalzen 281.
 — — — Ceresin 725.
 — — — Erdwachs 725.
 — — — Kalium-Magnesiumsulfat 281.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Frankreich, Eisenerzförderung 481.
 — Emaillewarenproduktion 560.
 — Erzeugung von Ammoniumsulfat 280.
 — Flußeisenerzeugung 482.
 — Phosphatförderung 276.
 — Roheisenerzeugung 480, 482.
 — Superphosphatproduktion 277.
 Französische Erde 608.
 Fräser 355.
 Fräsöle 701.
 Frauen-eis 602.
 — glas 602.
 FREYMUT-Mühle 230.
 Frischdampfreiniger 563.
 Frischen 369.
 Frischereiroheisen 396.
 Frischfeuer 370.
 — schlacke 364, 365.
 — stahl 464.
 — verfahren 472.
 Frischprozesse 370, 408.
 — Geschwindigkeit 410.
 — Stöchiometrie 408.
 — Thermochemie 409.
 Fritteglasur 550.
 Früchte 74.
 — Aschegehalt 224.
 Frucht-essig 732, 755.
 — teile 74.
 Fructus Alkekengi 75.
 — Anethi 74.
 — Anisi stellati 77.
 — Anisi vulgaris 74.
 — Aurantii 77.
 — Cannabis 75.
 — Capsici 76.
 — Cardamomi 75.
 — Carvi 76.
 — Colocythidis 75.
 — Coriandri 75.
 — Foeniculi 74.
 — Juniperi 78.
 — Lauri 76.
 Fructus Myrtilli 74.
 — Papaveris 76.
 — Petroselini 77.
 — Phaseoli 74.
 — Rhamnicatharticae 76.
 — Sambuci 75.
 — Syzygii Jambolani 75.
 — Vanilla 77.
 Fuchsin 140, 171, 172, 177, 198, 202.
 Fucus vesiculosus 85.
 Fuller-erde 628, 723.
 — Lehigh-Mühle 234.
 Füllschilder 556.
 Fulmargin 542.
 Fungus cervinus 86.
 — Chirurgorum 87.
 — Sambuci 86.
 Furfurol 509.
 Fuscamin 160, 188.
 Fuselöl 678.
 Futterstoffe 206.
 G.
 Gadolinit 568, 569, 570, 572.
 Gadolinium 567, 568, 569, 570.
 — chlorid 580.
 — nitrat 577.
 — oxalat 582.
 — oxyd 588.
 — salze 588.
 — spezielles Verhalten 588.
 — sulfat 584, 585, 586.
 Gafsa-Phosphate 228.
 Galaktan 3.
 Galaktose 33.
 Galbanum 50.
 Galgant 50.
 — wurzel 59.
 Galizien, Ausfuhr von Erdölprodukten 712.
 — Ausfuhr von Erdwachs 716.
 — Erdölförderung 711.
 — Erdölvorkommen 619.
 — Erdwachsproduktion 716, 722.
 — Erdwachsvorkommen 715.
 Gallaminblau 145, 146, 180.
 Galläpfel 50.
 Gallocyanine 116, 142, 145, 161, 166, 167, 172, 180, 189.
 Gallocyaninfarben, Ätzen 179.
 — Verwendung in der Färberei 145.
 Galloflavin 591.
 Gallipin 81.
 Gallussäure 76, 167.
 Gärbstahl 472.
 Gärkufen 753.
 Garschaum 328.
 — graphit 328, 357.
 Gärungssessig 730.
 Gaseinschlüsse 417.
 Gasmotorenöl 700.
 Gasol 616.
 Gasolin 616, 650, 668, 685.
 Gas-öl, Untersuchung 710.
 — reiniger 388.
 — senge 109.
 Gattierung 483.
 Gegenstromapparat 241.
 Geiserit 544.
 Gelatine 124, 167, 168.
 Gelatosen 523.
 Gelbätze 183.
 Gelb, Druckvorschrift 141, 149.
 Gelbe Erde 605.
 Gelbeisenstein 490.
 Gelber Ocker 605.
 Gelée d'alumine 126.
 Gelina Digitalis HERZ 35.
 Gellivara-Erze 364, 365, 454.
 Gelose 85.
 Gelsemin 56.
 — säure 56.
 Gelsemium 50, 56.
 Gemischte Gewebe, Druck 204.
 Gemmae Populi 68.
 Generatoren 754.
 Generatorgas 367, 368, 441.
 — Analyse 441.
 Genfer Rubine 311.
 Gentianasäure 56.
 Gentianin 56.
 Gentiopikrin 56.
 Geranin 149, 203.
 Gerbsäure 499, 509;
 — s. auch Tannin.
 German compost 224.
 Gerste 224, 225.
 Geschirre, farbig gespritzte 555.
 — grau gespritzte 555.
 — marmorierte 555.
 — netzmarmorierte 555.
 — wolkierte 555.
 Gesetz vom Minimum 275.
 Gespannplatte 418.
 Gesteinsbohrer 355.
 Getreideessig 732, 754.
 Gewehrläufe 355.
 Gewindedichtungen 24, 25.
 Gewürznelken 70.
 Gichtgase 368.
 — Feinreinigung 388.
 — Reinigung 388.
 — Vorreinigung 388.
 — Zusammensetzung 377.
 Gicht, Hängen 393.
 — staub 363, 366, 395.
 — verschlüsse 381, 383, 384.
 Gießbarkeit 337.
 Gießereiroheisen 396, 397, 398.
 Gieß-knochen 418.
 — maschinen 392.
 — verfahren 418.
 Giftlattice 62.
 Ginsengwurzel 56.
 Gips 241, 272, 366, 602, 605; s. auch Calciumsulfat.
 — Aufarbeitung 603.
 — blüte 602.
 — glas 602.
 — spat 602.
 — stein 602.
 — Verwendung 603.
 GIRARD-STREET-Verfahren 534.
 GIROD-Ofen 467.
 Gitalin 33, 34.
 Gitin 33.
 Gitter-mauerwerk 386.
 — schornsteine 45.
 Glandes Quercus 79.
 Glas, Dielektrizitätskonstante 29.
 Glasemaillen 553.
 Gläser 591.
 Glasflüsse 301.
 Glaskopf 362, 489, 607.
 — brauner 490.
 Glas, Lichtbrechungsvermögen 304.
 Glasuren, einmalige 547.
 Glas, Zerstreuungsvermögen 304.
 Glattrot 126.
 — Druckvorschriften 198.
 Glaubersalz 198; s. auch Natriumsulfat.
 Gliadin, 497, 511.
 Gliadine 511.
 Glidin 520.
 Glimmerschiefer 226.
 Globin 512, 516.
 Globuline 498, 505, 510, 511, 513.
 Glockenheber 744, 745.
 Glüh-frischen 475
 — körper 590.
 — span 326.
 Glutaminsäure 495, 503, 504, 505, 511, 522.
 Glutenin 511.
 Glutin 45, 89.
 Glycerin 26, 34, 125, 127, 140, 141, 142, 145, 148, 149, 153, 155, 156, 158, 159, 162, 166, 168, 171, 173, 174, 177, 179, 182, 184, 187, 190, 195, 196, 197, 200, 201, 202, 204, 211, 212, 521, 730.
 — ester 126.
 — phosphorsäure 519, 522.
 Glycin 495, 503; s. auch Glykokoll.
 — anhydrid 496.
 Glycinin 511.
 Glycylalanin 496, 497, 501.
 Glycylglycin 496, 501.
 — ester 496.
 Glycyl-leucin 496.
 — leucylalanin 501.
 — tyrosin 496, 497, 502.

- Glycyrrhizin 59, 88.
 Glykohlensäure 523.
 Glykokoll 495, 503, 505, 510, 511.
 — Calciumchlorid 498.
 — ester 21, 496.
 — esterchlorhydrat 503, 504.
 Glykolsäure 126.
 Glykoproteide 512.
 Glykosamin 495.
 Glykose 26, 32, 33, 127, 140, 151, 155, 178, 184, 189; s. auch Traubenzucker.
 Glykosiddrogen 53.
 Glyoxal 38.
 Glyoxylsäure 509.
 Gneis 226, 569.
 Gnosopin 89.
 Gobelinimitationen 207.
 Gold 304, 542, 543.
 — gelb 605.
 — kolloidales 524.
 — ocker 605.
 — oxyd 550.
 — purpur 304.
 — schmiedemaille 552.
 Gomme Labiche 123.
 Gorgin 511.
 Gorgonin 504.
 Göthit 490.
 Goudron 664, 668.
 — Erzeugung 713.
 — Wert 713.
 Granat 295, 303.
 — Druckvorschrift 173.
 Granaten 304.
 Granatrinde 82.
 Grängesberg-Erz, Analyse 404.
 — Erze 364, 365, 403, 406.
 Granier-Apparat 630.
 Granit 226, 569.
 Graphit 306, 309, 328, 331, 334, 356, 357, 463, 465, 466, 526, 527, 528, 531, 533, 536, 539, 612, 709, 711.
 Graphitierung 534.
 Grauguß 356, 483.
 Gravure 101, 105.
 GREENAWALT-Verfahren 366.
 Griechenland, Eisenerze 364, 365.
 — Leuchtölverbrauch 713.
 — Manganerze 364, 365.
 Gries-putzmaschine 565.
 — wurzel 56.
 Griffinmühle 230.
 GRÖNDAL-Verfahren 366.
 Großbritannien, Ausfuhr von Fischmehl 279.
 — — Knochenmehl 278.
 — — Rohphosphat 276.
 — — Superphosphaten 277.
 — — Thomasschlacke 278.
 Großbritannien, Einfuhr von Abraumsalzen 281.
 — — Ceresin 725.
 — — Eisenerz 481.
 — — Erdwachs 725.
 — — Essig 758.
 — — Fischmehl 279.
 — — Kalium-Magnesiumsulfat 281.
 — — Kaliumsulfat 281.
 — — Knochenmehl 278.
 — — Rohphosphat 276.
 — — Superphosphaten 277.
 — — Thomasschlacke 278.
 Großbritannien, Eisen-erzförderung 481.
 — Erzeugung von Ammoniumsulfat 280.
 — Roheisenerzeugung 480, 482.
 — Rohstahlerzeugung 481.
 Gruben-lampenbenzin 686, 688.
 — ocker 606.
 — schmelz 552.
 Grün-ätze, Druckvorschrift 198.
 — Druckvorschrift 173.
 — düngung 224.
 Grundglasur 546, 550.
 Grüne Erde 608.
 — Nieswurz 57.
 Grün-gelb, Druckvorschrift 142.
 — öle 670.
 Grus 720, 721.
 Guajac 50.
 — harz 84.
 — holz 84.
 Guajacol 14, 523.
 — sulfosäure 519.
 Guajacsaponin 84.
 Guanidin 2.
 Guanin 513.
 Guano 224, 225, 226, 227, 242, 266, 275.
 — Absatzsteigerung 282.
 — Deutschlands Ausfuhr 280.
 — Deutschlands Einfuhr 280.
 — Produktion 280.
 Guanyl-diäthylbarbitursäure 2.
 — harnstoff 2.
 Guarana 50.
 — paste 88.
 Guavacin 78.
 GUIGNETS Grün 168, 182.
 Gummi 122, 125, 134, 135, 141, 149, 152, 153, 156, 165, 170, 177, 180, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 195, 196, 197, 198, 201, 202.
 — arabisches 50, 123.
 Gummi-arten 123.
 — dichtungsringe 24.
 — farben 135.
 — schlauchanschlüsse 27.
 — verdickung 125.
 Gußbruch 483.
 Gußeisen 209, 356, 396, 482.
 — Biegezugfestigkeit 357.
 — Emaillierung 554.
 — Entkohlung 475.
 — Schlagfestigkeit 357.
 Guß-emaille 546, 550.
 — schlacke 379.
 — weißglasur 551.
 Guttapercha 50.
 Gymnemasäure 68.
- ## H.
- Haarabfälle 225.
 Haberlandstahlguß 483.
 Hadfieldstahl 355.
 Hafer 224, 225.
 Haimose 522.
 Halbätzen 98, 173.
 HALBERG-BETHsche Trockengasreinigung 389, 390.
 Halb-seide, Druck 204.
 — wolle, Druck 204.
 — zeug 483.
 Halogen-albacide 522.
 — benzaldehyd 727.
 — eiweiß 522.
 Hamamelis 50, 67.
 — rinde 82.
 Hämatin 512.
 — albumin 522.
 Hämatit 362, 396, 455, 489, 607.
 — roheisen 398.
 Hämatogen 521.
 Hämatoxylin 84, 179.
 — chromlacke 147.
 — Eisenlacke 147.
 Hamburgerblau 485.
 Hämmerbarkeit 338.
 Hammerschlag 326, 490.
 Hämogallol 522.
 Hämoglobin 485, 505, 506, 512, 515, 516, 521.
 Hämol 522.
 Handdruck 95, 96, 99.
 Handels-benzin 686, 687.
 — dünger 225, 282.
 Hanf 50.
 — kraut 63.
 — samen 75.
 Hänge 115.
 Harn-eiweiß 510.
 — säure 89, 505, 513.
 — stoff 1, 2, 223, 501, 505.
 Härte-bestimmung 340.
 — pulver 476.
 Hartgummi 309.
 — Dielektrizitätskonstante 29.
 Hart-guß 483.
 — mühle 258, 259.
- Hart-paraffin 701.
 — salz 270.
 — wachs 721.
 Harz 531, 711.
 — drogen 53.
 — reserven 108, 124, 202.
 Haschisch 88.
 Haschüre 105, 107.
 Haselwurz 56.
 Hasenklee 63.
 Haspel-vorrichtung 113.
 — waschmaschine 121.
 — zusammenklappbare 113.
 Hatchettin 717.
 Haubenventil 445.
 Hauhechelwurz 56.
 Hausenblase 89.
 Hausfarbe, gelbe 605.
 HAVRANEKS Grün 169, 191.
 Heber-fäßchen 742.
 — gefäße 746.
 HECKMANN-Apparat 650.
 Hefe 520.
 — eiweißpräparate 520.
 — jodeisenhaltig 521.
 — Nährextrakte 521.
 — nucleinsäure 523.
 Hegonon 524.
 Heidelbeeren 74.
 Heilige Feuer 615.
 Heißwindleitung 387.
 Heizöl, Erzeugung 712.
 — Wert 713.
 Heizwert 629, 630.
 Helindon-blau 150, 153.
 — blau, Druckvorschrift 153.
 — braun 152.
 — farben 150, 152, 206.
 — gelb 150, 153.
 — orange 152.
 — rot 152.
 — scharlach 152.
 Helium 295, 613, 637.
 — Bestimmung 300.
 — Bildung 296.
 — Darstellung 299, 300.
 — Eigenschaften 297.
 — Geschichtliches 296.
 — Nachweis 300.
 — Verwendung 300.
 Hellblau, Druckvorschrift 147.
 Helleborein 57.
 Helleborin 57.
 HELLERScher Apparat 736.
 — Ring 509.
 Hellgrün, Druckvorschrift 149.
 Hellrot, Druckfarbe 172.
 Helminthochorton 85.
 Hemdenartikel 206.
 Hemi-albumosen 502.
 — gruppe 502.
 — pepton 502.
 Hemipinsäure 560.
 Hemptisches Gemisch 298.
 Henna 67.
 — blätter 67.

- Hentze-Schutz 647.
Herba Absinthii 65.
– Aconiti 62.
– Adonidis 61.
– Artemisiae 61.
– Basilici 61.
– Cannabis indicae 63.
– Cardui benedicti 63.
– Centaurii 64.
– Chenopodii 63.
– Cochleariae 63.
– Conii 64.
– Equiseti 64.
– Fragariae 62.
– Hepaticae 63.
– Herniariae 62.
– Hyoscyami 61.
– Lactucaе virosae 62.
– Lobeliae 63.
– Majoranae 64.
– Meliloti 63.
– Myrtylli 62.
– Origani 62.
– Pulmonariae arboreae 86.
– Rubi fruticosi 62.
– Rutaе 64.
– Santa 65.
– Saturejae 62.
– Serpyllae 64.
– Thymi 65.
– Trifolii 63.
– Violaе tricoloris 64.
Herbstzeitlosensamen 81.
Herdfrischverfahren 439.
Herdschmelzverfahren 439.
Herniarin 62.
HEROULT-Ofen 467.
Hesperidin 69, 77, 82, 83.
– säure 83.
Heteroalbumosen 502, 518.
Hexahydrobenzol 632.
– hydrodiphenylene 635.
– methylen 632.
– methylenetetramin 524.
Hilfs-dochte 692.
– heber 744.
– saugeheber 744.
Hirsch-brunst 86.
– horn 89.
Histein 509.
Histidin 495, 499, 500, 504, 505, 509, 511, 512.
Histidylhistidin 496.
Histone 499, 510.
Hivurahein 83.
Hochofen, Anblasen 393.
– Anlage 379.
– Ausblasen 393.
– Bausteine 381.
– Begichten 391.
– Betrieb 398.
Hochofenbilanz 403.
– Analysen 404.
– Gasmenge 403.
– Schlackenmenge 405.
– Stoffbilanzen 405.
– Stoffmengen 404.
– Wärmebilanz 406.
– Windmenge 404.
Hochofen, Bodenstern 381.
– Brennstoffe 394.
– Dämpfen 393.
– Düsenstöcke 382.
– Erzbeschaffenheit 395.
– Förderanlagen 384.
– Formenebene 380.
– Gargang 394.
– Gasvolumen 377.
– Gaszusammensetzung 374, 375.
– Gebläsewind 392.
– Gerüst 383.
– Gesamtanlage 391.
– Gestell 379, 380.
– Gicht 380.
– Gichtgas 368.
– Gichtverschlüsse 380, 383.
– Heißwindleitung 380.
– Kohlensack 380.
– Kühlkasten 381.
– Oberfeuer 394.
– Ofenbruch 393.
– Ofenprofil 379.
Hochofenprozeß 370, 371.
– Ausbringen 403.
– Berechnungen 400.
– Beschickung 373.
– Betriebsarbeiten 391.
– Betriebsbedingungen 394.
– Erzeugnisse 396.
– Prinzip 371.
– Schlackenbildung 375.
– Stoffbilanz 403.
– Temperatur 373.
– Verlauf 373.
– Wärmebilanz 403.
– Zuschläge 373.
Hochofenreaktionen, Gleichgewichte 371.
– Stöchiometrie 372.
– Thermochemie 372.
Hochofen, Rohgang 394.
– Roheisenabstich 392.
– Schacht 380, 382.
Hochofenschlacke 358, 366.
– Abstich 392.
– Zusammensetzung 400.
Hochofen, Windfeuchtigkeit 395.
– Windformen 380, 381.
– Windtemperatur 395.
– Windtrocknung 396.
Hochprima-Spezial 721.
– Wachs 721.
HOESCH-Verfahren 450.
– Einsätze 460.
– Schlacken 453.
– Stoffbilanz 458.
– Wärmebilanz 459, 462.
– Zusätze 460.
Hohlbohrer 355.
Hohles Material 414.
Holländische Umbra 609.
Holland, Leuchtölverbrauch 713.
Hollunder-blüten 71.
– fruchte 75.
– schwamm 86.
Holmium 567, 568, 570, 578, 579.
– Spektrum 588.
– spezielles Verhalten 589.
Holz 367.
Hölzer 84.
Holzessigsäures Blei 173, 177.
– Eisen 173, 176.
Holzessigsäure Tonerde 173, 177.
Holzfarben 140.
– Druckvorschriften 148.
– Verwendung in Druckerei 147.
Holz-gas 613.
– kohle 297, 367, 369, 476.
– kohlenroheisen 396, 397.
– teer-Kreosot 37.
HOMMELS Hämatogen 521.
Homochelidonin 55.
Homogenisieren 530.
Homogenkohlen 529, 536, 537.
Homorottlerin 85.
Honig-essig 732.
– klee 63.
Hopfen-bittersäure 85.
– blüten 71.
– mehl 85.
HOPKINS und COLESche Reaktion 509.
Hordein 511.
Horn 225.
Hörner 262.
Hornmehl 242, 253, 262, 270.
Hotflue 110.
HÖVERMANNSche Kammerentleerung 245.
Howland-Guano 227.
H-Säure 39, 41, 295.
Hufe 262.
Huflattichblätter 67.
Hufstabeisen 474.
Hühner-eier 514.
– nessel 72.
Huile de natte 618.
Hülsenfrüchte, Aschegehalt 224.
Huminstoffe 500.
Hydrastin 59.
Hydrastinin 729.
Hydrastis 50.
– wurzel 59.
Hydrazin 6, 19.
Hydrazine 18.
Hydrazin-gelb 39.
– sulfat 479.
Hydro-carbür 685.
– chinon 14, 787.
– hämatit 490.
– kotarnin 89.
Hydronblau 184.
Hydron-blau, Druckvorschrift 154.
– farben 150, 184.
– farben, Anwendung in Druckerei 154.
– violett 184.
– violett, Druckvorschrift 154.
Hydrosulfit 94, 128, 151, 152, 153, 154, 156, 179, 180, 183, 184, 186, 187, 192, 197, 198, 199, 202, 203, 204, 283.
– ätzen 112.
Hydroxylamin 19, 36.
Hyoscin 62, 78.
Hyoscyamin 62, 69, 70, 78.
Hyaldit 128, 151, 154, 198.
Hysteresis 325.

I.
Ichthalbin 523.
Ichthulin 512.
Ichthyocolla 89.
Ichthyol-eiweiß 523.
– sulfosäure 523.
Iditch Hazel bark 82.
Igasursäure 79.
Ignatiusbohnen 79.
Iminodiäthylbarbitursäure 2.
Immedialdirektblau, Druckvorschrift 156.
Imprägnierungssöl 679.
Indaminblau 176.
Indanthren 94, 206.
– farben 150.
– farben, Anwendung in Druckerei 153.
– gelb 153, 178
– violett 153
Indazin 202.
Indicator 638.
Indien, Ceresineinfuhr 725.
– Erdgasgebiet 616.
– Erdölförderung 711.
– Erdölvorkommen 619.
– Manganerze 364, 365.
Indigo 93, 94, 119, 120, 128, 150, 151, 152, 167, 178, 181, 185, 191, 192, 206.
– ätzartikel 94.
– blau 206.
– carmin 93.
– Chloratätze 182.
– Chromsäureätzung 182.
– dampfdruck 151.
– druck 121.
– druckfarbe 152.
– Glykosedruck 151.
– grau 151.
– grau, Druckvorschrift 152.
– halogenierter 184.
– Hydrosulfitdruck 151.
– Nitratätze 183.
– Oxydationsätzen 182, 183.

- Indigo, Reduktionsätzen 183.
 — Reserven unter 181.
 — salz 137, 167, 191.
 Indigoide Küpenfarbstoffe 150.
 Indischer Gummi 125.
 Indoinblau 141.
 Indophor 167.
 Indoxylcarbonsäure 167.
 Indulin-blau 140.
 — scharlach 189.
 — sulfosäuren 196.
 Industriegummi 123, 154, 200, 201.
 Ingrainfarben 11.
 Ingwer 50.
 — wurzel 59.
 Inosit 74.
 Insektenpulverblüten 71.
 Instrumente, chronometrische 355.
 — geodätische 355.
 Intensiv-Absorptionsanlage 251.
 Inulin 54, 56, 57, 61.
 Invarstahl 353.
 Ipecacuanha 50.
 — säure 55.
 Iridium 36, 542.
 Irisamine 140.
 Irländisches Moos 86.
 Isatin 182.
 Isländisches Moos 86.
 Iso-dehydrothioxyldin 561.
 — diazotate 20.
 — diazoverbindungen 11.
 — harnstoffalkyläther 2.
 Isolationsvermögen 711.
 Isoleucin 495, 503, 504.
 Isolierband 27.
 Iso-nitrosomethyläthylketon 36.
 — pentan 688.
 — pilocarpin 67.
 — rotlerin 85.
 Itaberit 489.
 Italien, Ausfuhr von Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Italien, Einfuhr von Ceresin 725.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Italien, Eisenerze 364, 365.
 — Eisenerzförderung 482.
 — Erdgasgebiet 616.
 Italienische Erde 606.
 Italienischrot 608.
 Italien, Roheiseneinfuhr 482.
- Italien, Roheisenerzeugung 482.
 — Stahlerzeugung 482.
 — Superphosphatproduktion 277.
 Ivarancusawurzel 56.
- J.**
- Jaborandi 50.
 — blätter 67.
 Jalape 50.
 Jalapenknollen 61.
 Jalapin 59.
 Jambu 75.
 Jambulnüsse 75.
 Jamun 75.
 Japan, Erdölförderung 711.
 — wachs 88.
 Japonsäure 148.
 Jaspis 303.
 Jaune anglaise 678.
 Jequiritysamen 80.
 Jervin 60.
 Jesuitentee 63.
 Jigger 120.
 Jod 35, 237, 240, 250, 303, 327, 477, 522, 587, 730.
 — behensäure 486.
 — benzol 15.
 — cadmium-Jodwasserstoffsäure 499.
 — eikon 324.
 — ferratin 522.
 — glidin 523.
 — hämol 522, 523.
 — jodwasserstoffsäure 499.
 — nucleinsäure 522.
 Jodoform 303, 523, 525.
 Jodolen 523.
 Jodquecksilber-eiweiß 523.
 — Jodwasserstoffsäure 499.
 Jod-salze 85, 86, 89.
 — säure 730.
 — wasserstoff 240, 250.
 — wismut-Jodwasserstoffsäure 499.
 Johannisbrot 75.
 Jonon 60.
 J-Säure 4.
 Judasohr 86.
 Judenkirchen 75.
 Juglansin 511.
 Juglon 68.
 Juradiamanten 305.
 Jute, Druck 205.
- K.**
- Kachelofenglasur 553.
 KAEFERLES Druckregler 215.
 Kainit 270, 271, 275.
 Kaiseröl 689, 690.
 Kakao 50.
 Kalabarbohne 50.
 Kali 274, 547, 548.
 — Absatzsteigerung 282.
 — alaun 125.
- Kali-Ammoniak-Superphosphate 253.
 Kalidünger 226, **270**.
 — Analyse 271.
 — Anwendung 271.
 — Wirkung 271.
 Kaliko 91.
 Kali-magnesia, schwefelsäure 270.
 — salpeter 304, 545.
 Kalisalze 242, 253, 271, 275.
 — Gesamtabsatz 280.
 Kali-Superphosphate 253.
 Kalium-bichromat 125, 126, 128, 154, 170, 311.
 — bisulfat 256.
 — borat 531, 543.
 — carbonat 125; s. auch Pottasche.
 — chlorat 125, 132, 159, 178, 530.
 — chlorid 48, 256, 270, 271, 704.
 — chlorid, Diffusionskoeffizient 31.
 — chromalaun 317.
 — doppelsilicate 271.
 — ferrat 327.
 — fluorid 543.
 — hydroxyd 125.
 — hydroxyd, Diffusionskoeffizient 31.
 — jodid 303.
 — Magnesiumsulfat, Deutschlands Ausfuhr 281.
 — Magnesiumsulfat, Deutschlands Einfuhr 281.
 — metabisulfat 8.
 — nitrat 183, 704.
 — perchlorat 268.
 — permanganat 125, 128, 170, 477, 478.
 — persulfat 128.
 — phosphat 256, 257, 734.
 — pyrosulfat 8.
 — quecksilberjodid 303, 509.
 — rhodanid 486.
 — silicat 543.
 — sulfat 256, 270, 487, 492, 531.
 — sulfat, Deutschlands Ausfuhr 281.
 — sulfat, Deutschlands Einfuhr 281.
 — sulfat 19, 125, 128, 153, 156, 175, 176, 187, 188, 191.
 Kaliwasserglas 527, 529.
 Kalk 125, 273, 274, 275, 357, 360, 361, 366, 398, 399, 400, 406, 433, 434, 435, 448, 454, 460, 461, 469, 548, 553, 562, 676.
 — aluminat 358, 359.
 — Analyse 273, 404, 433.
 — Anwendung 273.
 — dünger 220, **272**.
- Kalk-dünger, präparierter 272.
 — hydrat 272, 366.
 — Kieselsäure 358.
 — mergel 272.
 — phosphate 260.
 — salpeter 226, 268.
 — salpeter, Weltproduktion 280.
 — silicate 358.
 — spat 545.
 — stein 364, 365, 367, 374, 449, 604.
 — steinmehl 272.
 Kalkstickstoff 226, **268**, 275.
 — Absatzsteigerung 282.
 — Analyse 269.
 — Anwendung 269.
 — Stickstoffpreis 282.
 — Welterzeugung 280.
 — Wirkung 269.
 Kalmuswurzel 60.
 Kalodal 518.
 Kaltbruch 339, 348.
 Kältelösung 704.
 Kalt-härtung 339.
 — walzen 355.
 Kamala 50, 85.
 Kamazit 36.
 Kamillen 71.
 — römische 71.
 Kammer-entleerung 243.
 — ringen 533.
 Kamm-radschmiere 711
 — zugdruck 199.
 Kanalöfen 366.
 Kaolin 124, 156, 177, 178, 179, 183, 186, 509, 531, 538, 544, **604**.
 Kapdiamanten 308.
 KAPLERSche Griesputzmaschine 565.
 Kadamomen 75.
 Kardobenediktenkraut 63.
 Karneol 302.
 Kartoffel 224, 225
 — essig 732.
 — sprit 732.
 — stärke 122.
 Kastanien-blätter 67.
 — braun 609.
 Kastenbildner 734, 736.
 Katabitumen 624.
 Kathartinsäure 69, 80.
 Kathartomannit 69.
 Kathode 540.
 Kathodenstrahlen 321.
 Katigenindigo 185.
 — blau, Druckvorschrift 156.
 Kattundruck 93, 206.
 Katzen-auge 303.
 — pfötchen 71.
 Kautschuk 50, 709.
 — band 27.
 — ersatzstoffe 25.
 — künstlicher 688.
 Kawawurzel 56.
 Kefir 86, 519.
 Kegelbrecher 233.
 Keilhaut 569.

- Keller-entleerung 243.
 — entleerungsmaschinen 244.
 KELLER-Ofen 467, 468.
 Kentmühle 232.
 Keratine 511.
 Kerosin 668, 689.
 — säuren 635.
 Kessel-batterie 665.
 — braun 609.
 — wagen 647.
 KESTNERS Absorptions-anlage 251.
 Kettenschmüre 711.
 Kienöl 710.
 Kiesabbrände 362, 491.
 Kieseisenstein 607.
 Kieselfluor-natrium 240, **250**, 544, 545, 547, 549.
 — natrium, Analyse 253.
 — wasserstoffsäure 157, 237, 250, 252, 530.
 Kiesel-gur 3, 387.
 — säure 226, 228, 237, 240, 274, 311, 345, 357, 358, 360, 361, 369, 372, 379, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 405, 408, 415, 433, 435, 436, 437, 448, 449, 454, 455, 460, 461, 465, 477, 479, 543, 544, 547, 548, 570.
 Kipp-mischer 419.
 — trog 747.
 — vorrichtungen 747.
 — wagen 384.
 Kirschlorbeerblätter 67.
 Kissenmembranregler 220.
 KISSLINGscher Apparat 703.
 KISSLINGS Konsistenz-messer 708.
 KJELLIN-Ofen 468.
 Klatschrosen 72.
 Klaubwachs 720.
 Klauen 262.
 Kleber 124.
 Kleiderstoffe 206.
 Kleinbessemerei 439.
 Klemmenspannung 542.
 Klettenwurzel 56.
 Klingerit 25.
 — konuse 26.
 Klotz-anilinschwarz 186.
 — blau, Druckfarbe 172.
 — druck 99.
 Klotzen 98.
 Klotz-farben 179.
 — schwarz 186.
 — violett, Druckfarbe 172.
 Knoblauchwurzel 56.
 Knochen 225, 261.
 — asche 256, 260, 544, 545, 549.
 — kohle 225, 476.
 Knochenmehl 224, 226, 248, 253, 256, 260, **261**, 275.
 — Analyse 262.
 — Anwendung 262.
 Knochenmehl, Deutsch-lands Ausfuhr 278, 279.
 — Deutschlands Einfuhr 278, 279.
 — entleimtes 261, 262.
 — gedämpftes 261, 262.
 — superphosphat, aufgeschlossenes 261.
 — Wirkung 262.
 Knochenöl 37, 306.
 Knollen 54, 60.
 Knospen 65.
 Knüppel 483.
 Koagulation 500.
 Kobalt 36, 309, 336, 355, 548.
 — beize 142, 147.
 — oxyd 304, 317, 543, 545, 546, 547, 548, 549, 550.
 — oxydul 546.
 Kochsalz 176, 223, 252, 271, 489, 498, 553, 560, 676, 704.
 Kodamin 89.
 Kodein 6, 38, 89.
 Kohle 306, 531.
 Kohleelektroden 540.
 Kohlen-braun 609.
 — bruch 529.
 — bürsten 525, 527, 529.
 Kohlendioxyd 433, 435, 436, 437, 476; s. auch Kohlsäure.
 — Dielektrizitätskonstante 29.
 — Dissoziationsgrad 47.
 Kohlenseisensteine 362.
 — Zusammensetzung 364, 365.
 Kohlen-fäden 525.
 — hydratdrogen 53.
 — mineralisierte 529, 531.
 — oxyd 308, 326, 368, 371, 372, 373, 376, 377, 378, 408, 415, 435, 436, 437, 476, 613.
 — platten 525.
 — röhren 525.
 Kohlsäure 229, 273, 274, 361, 362, 368, 371, 372, 373, 376, 377, 378, 379; s. auch Kohlendioxyd.
 — diärylester 2.
 — ester 2.
 — phenylester 2.
 Kohlschiefer 526.
 Kohlenstoff 326, 327, 344, 355, 356, 371, 372, 373, 376, 377, 379, 425, 433, 435, 436, 437, 438, 448, 449, 452, 454, 455, 460, 461, 465, 466, 468, 469, 470.
 — Atomwärme 223.
 — Bestimmung 476, 477.
 — Hochofenbilanz 406.
 — seigerungen 417.
 — stähle 345, 355.
 — steine 369.
 Kohlen-widerstände 525, 531, 538.
 — ziegel 525.
 Kohlrüben 224.
 Kohlung 413.
 Kokille 413, 418, 429.
 Koks 367, 369, 406, 463, 465, 469, 641, 656.
 — Analyse 404.
 — Erzeugung 713.
 — hochofenschlacke, Analyse 399.
 — öfen 463.
 — roheisen 396.
 — Wert 713.
 Kolben-Membranregler 219.
 Kollagene 89, 511.
 Koller-farbe 605.
 — gänge 597.
 Kolloide, Schutzwirkung 508.
 Kölner Kreide 603.
 Kölnische Erde 609.
 — Umbra 610.
 Kolonial-ABEL-PENSKY-Apparat 630.
 Kolonnen-apparat 674.
 — aufsatz 675.
 Kolophonium 50, 202.
 Koloquinten 75.
 Kombinationsfarben 99.
 Kombinierte Druck- und Farbverfahren 171.
 Kompensatoren 387.
 Kompositions rakel 103.
 Kondensations-bildner 751.
 — farben, Anwendung in Druckerei 166, 190, 191.
 — systeme 749.
 Kondensator 29, 264.
 Konglutin 511.
 Königskerzenblüten 72.
 Königliche Dichtflächen 25.
 — Raumdichtungen 26.
 — Schliffflächen-dichtungen 25.
 Konsistenzbestimmung 708.
 Kontaksubstanz 591.
 Konterrakel 103.
 Konversions-effekt 99.
 — puce 99, 191.
 — schwarz 99.
 Konverter 366, 421.
 — auswurf 364, 365, 422.
 — bären 422.
 — böden 430.
 — bodenstampfmaschine 430.
 — Elektroöfen 471.
 — kamin 422.
 — masse, Analyse 433.
 — SIEMENS-MARTIN-Ofen 470.
 Kopal 50.
 Kopfdüngung 274.
 Koprolithe 225.
 Korallenkalk 227.
 Kordofangummi 123.
 KORFFs Kaiseröl 690, 691.
 Koriander 75.
 Körnerkalk 272.
 Körperfarben 187.
 KÖRTINGSche Streudüse 284.
 — Zentrifugalzerstäuber 284.
 Korund 304, 305, 307, 311.
 — grüner 319.
 Korundvarietäten, Dispersionsvermögen 320.
 — Doppelbrechung 320.
 — Glanz 320.
 — Härte 320.
 — Lichtbrechungsvermögen 320.
 Korylin 511.
 Kosin 72.
 Kosmosgeschirre 556.
 Koso 50.
 Kraft-einheit 289.
 — elektromotorische **542**.
 — gas 368.
 — wagen, Benzinkosten 713.
 — wagen, Benzinverbrauch 713.
 Krähenaugen 79.
 Krapp 93.
 — wurzel 57.
 Kräuseleffekte 203.
 Krauseminzblätter 67.
 Kräuter 61.
 Kreatin 517.
 Kreatinin 517.
 Kreide 125, 171, 172, 173, 174, 180, 186, 191, **603**, 680; s. auch Calcium-carbonat.
 — Anwendung 604.
 — Aufarbeitung 603.
 — gestäubte 604.
 — weiß 603.
 Kreosotvaleriansäureester 567.
 Krepp-artikel 94, 116.
 — effekte 203.
 Kresotinsäure 727.
 Kresylblau 175.
 Kreuzbeeren 142, 191, 192, 196.
 — extrakt 130, 148, 171, 179.
 — gelb, Druckvorschrift 148.
 Kreuz-dornbeeren 76.
 — guß 740.
 Kronenöl 689.
 Krümelmaschine 242.
 Kryolith 252, 531, 540, 544, 549, 551.
 Kryptol 538.
 Krypton **295**.
 — Darstellung 300.
 — Eigenschaften 297.
 — Geschichtliches 296.
 Kryptopin 89.
 Krystallviolett 141, 166, 175, 290.
 Kubeben 76.
 Kübelauflüge 384.

- KÜHNESCHKA Apparat 67.
 — Kolonne 672.
 Küchenzwiebel 56.
 Kúda 618.
 Kugel-druckprobe 340.
 — fallprobe 340.
 — flächendichtungen 26.
 — mühlen 229, 230, 597.
 — rohrmühle 230.
 — ventile 26.
 Kümmel 50, 76.
 — öl 677.
 Kunst-dünger 225.
 — gummi 195.
 — guß 356.
 — kohlenfabriken 539.
 Küpen-blau 137.
 — farben 94, 187.
 — farben, Anwendung in Druckerei 150, 181.
 — rot 152.
 Kupfer 15, 50, 102, 104, 168, 209, 283, 335, 362, 403, 466, 485, 531, 535, 540, 541, 542, 567, 641.
 — acetat 125, 128.
 — Ammoniumchlorid 417.
 — bronze 15.
 — chlorid 125, 160, 165, 677.
 — hämol 522, 524.
 — Hochofenbilanz 405.
 — kohlenbürste 531.
 — komplexsalze 498.
 — nitrat 128, 148.
 — oxyd 304, 490, 546, 547, 669, 677.
 — oxydul 15.
 — rhodanid 16, 128.
 — sulfat 125, 477, 677.
 — vitriol 49, 159, 327, 492.
 Kupolöfen 483.
 Kuprol 524.
 Kurbelwellen 355.
 Kürbiskerne 79.
 Kusôdzu 618.
 Kussein 72.
 Kussoblüten 72.
 Kyrine 503.
- L.**
 Labyrinthdichtungen 27.
 Lackbenzin 650, 688.
 Lackmus 86.
 — papier 86.
 Lackschwarz 167, 175, 177.
 — Druckfarbe 168.
 Lactagol 520.
 Lactalbumin 510, 520.
 Lactucarium 62.
 Lactucerin 62.
 Lactucin 62.
 Lager schmieröle 657, 697, 698, 699.
 — schmierung 695.
 Lahn-Erz 403, 406.
 — Analyse 404.
 Lakritzen 88.
 Laminaria 86.
 — säure 86.
 Laminariastifte 86.
 Laminarin 86.
 Lampen, Leuchtkraft 692.
 — theorie 691.
 Land-Pebble-Phosphate 228.
 LANGEN-Glocke 383, 384.
 Lanthan 567, 568, 570, 575.
 — acetat 587.
 — ammoniumnitrat 576.
 — chlorid 580.
 — Darstellung 577.
 — disulfid 584.
 — hydroxyd 581.
 — oxalat 581, 582, 583.
 — salze 591.
 — spezielles Verhalten 587.
 — sulfat 572, 577, 584, 585, 586.
 Lantophin 89.
 Lapis specularis 602.
 Lappings 102.
 Lappland, Eisenerze 364, 365.
 Lärchenschwamm 87.
 Laudamin 89.
 Laudanidin 89.
 Laudanosin 89.
 Laufschlacke 379.
 Laugenzyylinder 649.
 Laurinsäureester 90.
 Laurocerasin 67.
 Lavendel-blüten 72.
 — öl 677.
 Leberkraut 63.
 LECHLERSche Streudüsen 284.
 LECHLERScher Zerstäuber 284.
 Lecithin 520.
 LECLANCHÉ-Elemente 530, 532.
 Ledeburit 328, 331, 333, 356.
 Leder 25.
 — gelb 140.
 — mehl 253, 270.
 Legumelin 510.
 Legumin 78, 511, 523.
 Leichtbenzin 650, 684.
 — Preise 713.
 Leicht-druck 107.
 — spat 602, 603.
 Leim 89, 90, 124, 168, 171, 172, 173, 511, 520.
 Lein 50.
 Leinen, Druck 205.
 Lein-kuchen 76.
 — öl 28, 79.
 — samen 79, 123.
 Leigomme 122, 182.
 Leiter 542.
 Leitfähigkeits-koeffizient 387.
 — messungen 47.
 Lemnische Erde 607.
 LENZEScher Kastenbild-ner 736.
 Lenzin 602, 603.
 Lep 715, 717.
 — kochen 720.
 Lepwäsche 720.
 Lethal 90.
 Leuchtgas 214, 368, 476.
 — druckregler 212.
 Leuchtöl 642, 653, 668.
 — batterie, Betriebs-ergebnisse 668.
 Leuchtöle, Aschegehalt 702.
 — Erzeugung 712, 713.
 — Fabrikate 689.
 — Fabrikation 664.
 — Flammpunkt 689, 693.
 — Flammpunktbestimmung 705, 706.
 — Fraktionierung 708.
 — Leuchtkraftbestimmung 708.
 — Raffination 655, 667.
 — Sorten 690.
 — Untersuchung 710.
 — Verharzungsfähigkeit 693.
 — Wert 713.
 — Zusammensetzung 693.
 Leuchtöllampen, Theorie 691.
 Leucin 495, 496, 503, 504, 505, 511.
 — ester 496.
 Leucyl-alanin 496, 497, 501.
 — glutaminsäure 497.
 — glycin 496, 497.
 — glycylglycin 501.
 — histidin 496.
 — leucin 496, 501.
 — triglycyl-leucyl-triglycyl-leucyl-oktaglycylglycin 496.
 — tryptophan 496.
 — tyrosin 503.
 Leukonin 549, 550.
 Leukosaphir 318, 319.
 Leukosin 510.
 Leukotrop 184, 185.
 Levisticum 50.
 Lichenin 86.
 Lichen islandicus 86.
 Licht-bogenkohlen 536, 539.
 — kohlen 525, 529, 535, 539.
 — perlweißes 529.
 — Zerstreuungsvermögen 45.
 LIEBIGS Fleischextrakt 517.
 Liebstöckelwurzel 57.
 Lignum campechianum 84.
 — Fernambuc 84.
 — Guajaci 84.
 — Muira puama 84.
 — Quassiae 84.
 — santalinum 85.
 — santalinum rubrum 85.
 — Sassafras 85.
 — Tupelo 85.
 Linnon 39, 639.
 Limonit 490, 607.
 Liniermaschine 105.
 Lipojodin 729.
 Liptobiolithe 631.
 Liquor ferrimangani saccharati 522.
 — ferri oxychlorati 488.
 Lithium 298, 306.
 Lithopone 128, 180, 198, 605.
 Lizarol 129, 143, 144, 193.
 Lobelia 50.
 Lobelienkraut 63.
 Lobelin 63.
 Lochdorne 355.
 Löffelkraut 63.
 Loganin 79.
 Lohe 256.
 Lorbeerblätter 67.
 Lorbeeren 76.
 Lötungen 22.
 Löwenzahn 57.
 Ludigol 185.
 Luft, Dielektrizitätskonstante 29.
 — druckhebeapparate 288.
 Luftikus 108.
 Luft-stickstoffdünger 253.
 — trockenmaschinen 110, 111.
 Lungenmoos 86.
 Lunker 337, 413, 414, 418, 419.
 Lupinen 224.
 — protein 518, 520.
 Luppe 370, 471.
 Lupulin 71, 85.
 LÜRMANNsche Schlackenform 392.
 Lutetium 567, 568, 570, 589.
 Lutidine 37.
 Luxemburg, Eisenindustrie 480.
 Lycopodium 50, 78.
 Lysalbinsäure 490, 500, 524.
 Lysin 495, 499, 504, 505.
 Lysyllysin 496.
- M.**
 Macis 79.
 Macrothin 58.
 Madapolam 91.
 Magenkraut 65.
 Magnesia 26, 205, 226, 229, 273, 274, 361, 362, 367, 387, 398, 399, 400, 426, 433, 435, 454, 460, 461, 493, 538, 547, 576; s. auch Magnesiumoxyd.
 Magnesitsteine 369.
 Magnesium 273, 283, 298, 540, 591.
 — acetat 125, 128, 147.
 — Bestimmung 479.
 — carbonat 125, 237, 272, 545, 553.
 — chlorid 48, 260, 306, 487.
 — chlorid, Bestimmung 271.

- Magnesium-hydrosilicat 723.
 — oleat 687.
 — oxyd 125, 317, 583, s. auch Magnesia.
 — phosphat 261.
 — salze, Bestimmung 271.
 — sulfat 49, 498, 509, 734.
 — tonerdesilicat 608.
 — wismutnitrat 577.
 Magnete 355.
 Magneteisen-erze, Zusammensetzung 364, 365.
 — stein 226, 361, 363, 365, 449, 490.
 Magnetit 490, 536, 541.
 — elektroden 491.
 Magnetkies 493.
 Mahagonibraun 606.
 Mahl-anlage 235, 236.
 — gänge 597.
 Maiglöckchenwurzel 57.
 Mainzer Fluß 304.
 Mais-narben 72.
 — sprit 732.
 — stärke 122.
 Maizenasäure 72.
 Majolika-emaille 555.
 — glasure 552.
 Majoran 62, 64.
 Makatea-Phosphat 229.
 Malachit 608.
 — grün 140, 141, 142, 171, 173, 175, 180, 191, 200, 201.
 Malden-Guano 227.
 Maler-emaille 552, 553.
 — kreide 603.
 Malonal 1.
 Maltose 151.
 Malven-blätter 67.
 — blüten 72.
 Malzen 117.
 Malz-essig 732, 754.
 — extrakt 117.
 Mandeln 79.
 Mandrins 102.
 Mangan 237, 283, 326, 333, 344, 348, 350, 355, 356, 357, 373, 379, 399, 400, 403, 408, 409, 410, 411, 419, 421, 425, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 448, 449, 450, 454, 455, 460, 461, 465, 466, 468, 469, 470, 475, 485.
 — acetat 273.
 — Bestimmung 477.
 — bister 93, 99, 128, 170, 185, 191.
 — braun 610.
 — carbonat 273.
 — chlorid 273.
 — chlorür 125, 170.
 Manganeisen 485.
 — carbid 412.
 — präparate 522.
 Mangan-erze 358, 362, 364, 365, 454.
 — Hochofenbilanz 405.
 Manganite 362.
 Mangan-nitrat 273.
 — oxyde 304, 360, 548, 550.
 — oxydhydrate 362, 677.
 — oxydul 345, 358, 361, 372, 379, 398, 399, 400, 408, 414, 415, 433, 435, 436, 437, 448, 449, 454, 455, 548.
 — samtbraun 609.
 — silicat 412.
 — spate 362.
 — stähle 350, 355.
 — sulfat 125, 273.
 — sulfid 345, 348.
 — superoxyd 125, 128, 541.
 — tartrat 273.
 Manna 88.
 Mannit 84, 85, 88, 223.
 — borsäure 29.
 — phosphorsäure 519.
 Mansarde 103.
 Manschettendichtungen 27.
 Marantastärke 87.
 Marienglas 602.
 Marineblau 140, 146, 179.
 — Druckvorschrift 141, 146.
 Marineschmieröl 700.
 MARIOTTESche Flasche 742.
 Markasit 493.
 Marmor, Dielektrizitätskonstante 29.
 — kreide 603.
 — wachs 717.
 Marokko, Leuchtölverbrauch 713.
 Martensit 330, 346, 347, 350, 352.
 MARTENS-Maschine 710.
 Martin-eisen 396.
 — Ofen 440.
 — schlacke 364, 365.
 — stahl 464.
 Marzipan 79.
 MÄRZ-Ofen 443.
 Maschinenöl 668, 698, 699.
 — Untersuchung 710.
 Masse 21.
 Massenwirkungsgesetz 46.
 Mastix 50, 509.
 Masut 664, 668.
 Matachira-Phosphat 229.
 Mate 50, 68.
 Mather-Platt 112.
 MATHESIUSsche Möllerberechnung 401.
 Maticin 68.
 Matico 50.
 — blätter 68.
 Matka 715, 717.
 Matrizen 355.
 Maxecon-Mühle 233.
 — Mühlenanlage 236.
 Medinal 3.
 Mediterranes Drogenreich 50.
 Medulla-Phosphate 228.
 Mehl 125, 182.
 Mehl-Tragantverdickung 165.
 — verdickung 164.
 Mehrbildnersysteme 740.
 MEISER-Ofen 533, 534.
 Meißel 355.
 Mekkabalsam 50.
 Mekonidin 89.
 Mekonin 89.
 Mekonsäure 89.
 Melanocerit 569.
 Melassesprit 732.
 Meldolablat 175.
 Melissenblätter 68.
 Membran-regler 218.
 — verschlüsse 23.
 MENDHEIM-Ofen 533.
 Mennige 304, 311, 543, 544, 551.
 Menthol 324.
 Menyanthin 65.
 Merasingiblätter 68.
 Mercaptane 636.
 Mercerisierung 136.
 Mercurio végétal 83.
 Mercurisalicylsulfosäure 560.
 Mercuroil 523.
 Mergel 272, 605.
 Mescaline 70.
 Mesitylen 641.
 Messer 355.
 Messing 102, 209.
 Meß-instrumente, elektrische 540.
 — kondensator 29.
 — regulator 745.
 Metall-aderkohlen 536, 537.
 — asche 553.
 — beizen 126.
 — diazosulfonate 11.
 — diazotate 11.
 Metalle, elektro-kolloidale 542.
 — Zerstäubung 287.
 Metall-farben, Anwendung in Druckerei 168.
 — raffination 541.
 Metanilgelb 201.
 Meteoreisen 306, 360.
 Meteorite 360.
 Meteorstahlguß 483.
 Methal 90.
 Methämoglobin 516.
 Methan 368, 376, 612, 641, 716.
 Methyl-acetessigester 36.
 — alkohol 15, 21.
 — amin 60.
 — aminonaphtholsulfosäure 39.
 — äthylketon 36.
 — chlorid 6.
 — coniin 64.
 — diazosaures Kalium 6.
 Methylen-albumin 519.
 — blau 140, 141, 166, 170, 173, 180, 188, 189, 192, 193, 731.
 — gelb 140.
 — grau 142.
 Methylen-grün 141.
 — heliotrop 141, 175.
 — jodid 21, 303.
 — violett 175.
 Methyl-ketol 6.
 — naphthalin 641.
 — violett 140, 141, 144, 166, 173, 175, 180, 186, 198, 200, 202.
 — violett, Druckvorschrift 153.
 Methysticin 56.
 MICHAELISScher Drehessigbildner 755.
 MICHLERS Hydrol 167.
 Mikrophonkohlen 525, 527, 529, 530, 538.
 Milch-eiweißpräparate 519.
 — säure 126, 140, 157, 160, 677.
 MILCHSche Kellerentleerung 245.
 MILLONsche Reaktion 509.
 Miloriblau 601.
 Mineral-bister 610.
 — farben 186.
 — farben, Anwendung in Druckerei 169, 190, 191.
 — fett 715.
 — gas 613.
 — gerbung 591.
 — grau 611.
 Mineralisierte Kohlen 529, 531, 536.
 Mineralmaschinenfette 697, 708.
 — Untersuchung 710.
 Mineralöle, emulgierbare 701.
 — wasserlösliche 701.
 Mineral-pech 611.
 — phosphate 225.
 — schmieröle, Anforderungen 700.
 — schwarz 611.
 — synthesen 305.
 — wachs 90.
 — weiß 600.
 — Yelly 663.
 Minette 361, 362, 399, 406, 607.
 — Analyse 404.
 — erz 403.
 — Zusammensetzung 364, 365.
 Minze 50.
 Mischdünger 226, 242, 253, 274.
 — Analyse 255.
 Mischen 530.
 Misch-maschine 238, 254.
 — superphosphat 253.
 Mitisstahlguß 483.
 Mitläufer 102.
 Mittel-amerikanisches Drogenreich 50.
 — benzin 650, 684, 686.
 — blau, Chlorätze 183.
 — blau, Druckvorschrift 141.

- Mittel-europäisches Drogenreich 50.
 — grün, Druckvorschrift 173.
 Mittelöle 657, 661, 662, 668, 694.
 — Fabrikate 693.
 — Untersuchung 710.
 Möbel-artikel 207.
 — stoffe 206.
 Mode, Druckvorschrift 141.
 Modernviolett 146, 179.
 Mohn-köpfe 76.
 — samen 79.
 MOHRsches Salz 492.
 Moiréeffekte 203.
 Molekulardispersion 45.
 Molekulares Drehungsvermögen 49.
 Molette 105.
 Molettierbank 105.
 MOLISCHs Reaktion 509.
 Möller 380, 394, 400.
 — berechnung 400, 401.
 Molybdän 336, 356, 484.
 — Bestimmung 478.
 — blau 170.
 — eisen 485.
 — säure 560.
 Monazit 296, 569.
 — sand 289, 569, 571, 590.
 MONELL-Verfahren 450.
 Moneslarinde 83.
 Montanwachs 701.
 Montejus 208.
 MOORE-Licht 301.
 Moosburger Tonerde 724.
 Morasterz 607.
 Morphin 6, 38, 89.
 Mörsermühle 231.
 Motorenbenzin, leichtes 685.
 — schweres 688.
 Moulinés 192.
 Mucine 512.
 Mucoid 512.
 Muffelöfen 557, 599.
 Muffendichtungen 27.
 Muira-puama 84.
 Multidissipatoren 46.
 Mururé 83.
 Muscal Buttons 70.
 Muskat-blüte 79.
 — nuß 50, 80.
 Mutter-blätter 80.
 — nelken 76.
 — korn 87.
 Mykose 86.
 Myogen 500, 510.
 Myosin 510.
 Myricylalkohol 87.
 Myristicin 80.
 Myristinsäureester 90.
 Myrobalanen 76.
 Myrosin 80.
 Myrrhe 50.
- N.**
 Nadel-böden 430.
 — eisenerz 490.
- Nährstoffe 733.
 Nährstoff *Heyden* 518.
 Naphtha 618, 684.
 Naphthacetol 163.
 Naphthalin 591, 634, 641, 707.
 — disulfosäure 10.
 — sulfosäure 10, 163.
 — trisulfosäure 10, 163.
 — Zerstäubung 287.
 Naphthalizarin 144.
 Naphtha-rückstände 287.
 — vorwärmer 665.
 Naphthene 631, 632, 633, 635, 639, 641, 642, 643.
 Naphthensäuren 635.
 — Gewinnung 680, 681.
 Naphthin 146.
 Naphthindon 141, 176.
 Naphthionsäure 7, 293, 295.
 Naphthol 4, 5, 6, 7, 10, 11, 18, 20, 21, 41, 43, 45, 48, 129, 137, 146, 153, 157, 160, 162, 163, 164, 165, 182, 185, 188, 189, 190, 191, 192, 290, 292, 294, 295, 509, 567, 727, 728.
 Naphtholazofarben 116, 120, 137, 185, 190, 193.
 — Anwendung in Druckerei 188.
 Naphthol-carbonsäure 163.
 — disulfosäure 44, 291, 292, 566, 726.
 — farben 189.
 — grundierung 164, 165.
 — präparation 189.
 — rot 196.
 — schwarz 196.
 — sulfosäuren 10, 11, 18, 42, 48, 162, 293, 295, 561.
 — trisulfosäure 729.
 Naphthylamin 4, 11, 18, 20, 45, 48, 162, 163, 165, 185, 190, 293, 590.
 — bordeaux 163, 165, 188, 189, 192, 193.
 — puce 160.
 — rot 188.
 — schwarz 201.
 — sulfat 11.
 — sulfosäure 5, 6, 21, 48, 294.
 Naphthylendiamin-sulfosäure 163.
 Naphthylene 635, 639.
 Naphthylhydrazine 18.
 Narcein 89.
 Nargol 523.
 Narkotin 89.
 Naßmühle 595.
 Naßschwitz-anlage 661.
 — verfahren 660.
 NATHUSIUS-Ofen 467, 468.
 Natrium 1, 274, 306, 540.
 — acetat 125, 164, 165, 168, 169, 170, 175, 180, 182, 186, 187, 188, 190, 191, 198.
 Natrium-aluminat 98, 126.
 — amalgam 309.
 — arseniat 125, 172.
 — bicarbonat 154, 156.
 — bichromat 125, 127, 128, 159, 170, 182, 676.
 — bisulfat 125, 154, 572.
 — bisulfit 125, 147, 167, 180, 184, 195.
 — bisulfit-Zinkstaub-ätze 198.
 — borat 543.
 — brechweinstein 189.
 — bromat 125.
 — bromürbromat 128.
 — carbonat 125.
 — chlorat 125, 128, 132, 146, 148, 157, 158, 159, 160, 175, 177, 178, 179, 183, 185, 186, 187, 188, 192, 196, 197.
 — chlorid 125.
 — citrat 177, 186, 191, 519.
 — diäthylbarbituricum 3.
 — ferrocyanür 125.
 — fluorid 531, 543, 545, 547.
 — formaldehydsulf-oxylat 128.
 — hydrosulfit 125, 128, 155.
 — hydroxyd 125, 174, 181, 184, 186, 187, 189, 191.
 — hydroxyd, Rückgewinnung 681.
 — hypochlorit 128.
 — hyposulfit 170.
 — metaantimoniat 549.
 — metaphosphat 509.
 — nitrat 125, 183.
 — nitrit 7, 125, 164, 165, 183, 190.
 — phosphat 125, 149, 166, 172, 191, 200, 201, 204, 479, 519, 545, 549, 734.
 — plumbat 677.
 — silicat 125, 543.
 — stannat 204.
 — sulfat 10, 49, 125.
 — sulfhydrat 562.
 — sulfid 125.
 — sulfit 125, 222.
 — superoxyd 125, 128, 530.
 — thiosulfat 125, 156, 479, 480.
 — wolframat 170.
 Natron 547, 548.
 — brechweinstein 176.
 — salpeter 545.
 Natur-albumin 516.
 — gas 367, 612.
 Natürliche Farbstoffe 147.
 Naturvaselin 635, 663.
 Nauru-Phosphat 227, 228, 232, 239.
- Navahoasphalt 670.
 Neapelgelb 550.
 Neftegil 716.
 Nelke 50.
 Nelken-pfeffer 80.
 — wurzel 57.
 Neodym 29, 567, 568, 570, 575, 579.
 — ammoniumnitrat 576.
 — chlorid 580.
 — Darstellung 577.
 — magnesiumnitrat 576.
 — oxalat 581, 582.
 — oxyd 583, 588.
 — phosphat 592.
 — salze 592.
 — Spektrum 588.
 — spezielles Verhalten 588.
 — sulfat 577, 584.
 Neoberbium 568.
 — spezielles Verhalten 589.
 Neon 295, 613.
 — Bestimmung 300.
 — Bildung 297.
 — Darstellung 299, 300.
 — Eigenschaften 297.
 — Geschichtliches 296.
 — Nachweis 300.
 — Verwendung 301.
 Neoytterbium 569, 570, 589.
 Neredi 75.
 Nernstlampe 590.
 Neroliöl 677.
 Nesselblüten 72.
 Neu-äthylblau 140.
 — blau 175, 485.
 — coccin 196, 198.
 — methylenblau 140, 175, 176.
 — rotverfahren 94.
 Niau - Phosphat 229.
 Nickel 36, 50, 219, 309, 334, 344, 352, 355, 360, 413, 465, 535, 540.
 — acetat 125, 128, 174.
 — beize 142, 147.
 — Bestimmung 478.
 — chromstähle 355.
 — komplexsalze 498.
 — oxyd 543, 545, 546, 547, 548, 550.
 Nickelstähle 352, 355, 484.
 — Analyse 478.
 — Gefügediagramm 353.
 — sulfat 125.
 — walzen 106.
 Nicotianin 69.
 Nicotin 69.
 Niederdruckverstäubungsdüse 286
 Niederlande, Ausführung von Fischmehl 279.
 — — — Guano 280.
 — — — Kalium - Magnesiumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Röhphosphat 270.
 — — — Superphosphaten 277.

- Niederlande, Ausfuhr von Thomasschlacke 278.
 Niederlande, Einfuhr von Abraumsalzen 281.
 — — — Essig 758.
 — — — Fischmehl 279.
 — — — Guano 280.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Niederländisch - Indien, Ausfuhr von Erdölprodukten 712.
 — — Erdölförderung 711.
 Niederschlagung, elektrische 565.
 Nieswurzel 57, 60.
 Nietbolzen 25.
 Nieteneisen 474.
 Nietungen 22.
 Nigranilin 157.
 Nigrin 88.
 Nitrogen 163.
 Nigrophor 163.
 Nilblau 141.
 Ninhydrin 509.
 Niobsäure 569, 570.
 Niton 297.
 Nitranilin 7, 8, 9, 10, 11, 18, 20, 162, 163, 164, 165, 185, 186, 190.
 — azonaphthol 180.
 — orange 189.
 — rot 10, 94, 129, 162, 163, 172, 190.
 — sulfosäure 292, 728.
 Nitratätze 183.
 Nitrazol 10, 11, 163, 164.
 Nitroalizarin 94.
 Nitroanisidin 11, 162, 164, 165, 185.
 — naphthol 172.
 — rot 190.
 Nitro-anthrachinonsulfosäure 185.
 — benzaldehyd 509.
 — benzin 10.
 — benzoessäure 6.
 Nitrobenzol 15, 16, 707.
 — diazonium 10; s. auch Nitrodiazobenzol.
 — diazoniumchlorid 18.
 — diazoniumnitrat 13.
 — isokaliumdiazotat 20.
 — sulfosäuren 10, 185.
 Nitrodiazobenzol 11, 18; s. auch Nitrobenzol-diazonium.
 — cyanid 19.
 Nitro-kresol 14.
 — naphthylamin 11.
 — phenetidin 8, 162.
 — phenole 19.
 — phenylarsinsäure 16.
 — phenyldiamin 9.
 Nitrophenyl-milchsäure-methylketon 167.
 — nitrosaminnatrium 11.
 Nitrosamin 20, 163, 164, 182.
 — rot 20.
 — salz 11.
 Nitroso-base 166, 190.
 — benzol 16.
 Nitrosoblau 166, 191.
 — druckfarbe 166.
 — klotzbad, Darstellung 191.
 Nitroso-dimethylanilin 166, 167, 191, 291, 292.
 — dioxynaphthalin 38.
 — methyurethan 6, 21.
 Nitronaphthol 146, 147, 166.
 — bisulfit 127.
 — eisengrün 191.
 Nitrosyl-chlorid 10.
 — schwefelsäure 8.
 Nitro-toluidin 11, 162, 165, 292.
 — toluolsulfosäure 40, 185.
 NOBEL-Öl 690.
 Noir réduit 145, 146, 147, 148, 161, 166, 175.
 Nordafrikanisches Drogenreich 50.
 Nordamerika, Druckmaschinenzahl 95.
 — Eisenerze 364, 365.
 — Erdölfabrikation 619.
 Nordamerikanisches Drogenreich 50.
 Nordisches Drogenreich 50.
 Nordostafrikanisch-arabisch-persisches Drogenreich 50.
 Norgesalpeter 268, 275.
 — Absatzsteigerung 282.
 — Stickstoffpreis 282.
 — Weltproduktion 280.
 Norleucin 495.
 Normalwachs 721.
 Norwegen, Ausfuhr von Rohphosphat 276.
 — Ausfuhr von Thomasschlacke 278.
 — Einfuhr von Kalium-Magnesiumsulfat 281.
 — Einfuhr von Rohphosphat 276.
 — Einfuhr von Thomasschlacke 278.
 — Leuchtölverbrauch 713.
 Nuanciersalz 11, 129, 162.
 Nucleas 513.
 Nuclein 513.
 — acidasen 513.
 — eisenverbindungen 522.
 — säure 499, 512, 513, 520, 522.
 — säure, Kupfersalz 524.
 Nucleo-albumine 512.
 — histon 512.
 Nucleoproteide 512.
 Nuß-blätter 68.
 — holzbeize 610.
 Nutrose 519.
- O.**
- Ober-flächenanziehung 562.
 — läufermahlgang 597.
 Oceanien, Phosphate, Absatzsteigerung 282.
 — Phosphatförderung 276.
 Ocean-Phosphate 227, 228, 232, 239.
 Ocher 605.
 Ocker 485, 605.
 — grüner 608.
 — türkischer 490.
 Ofenbruch 393.
 Öfen, elektrische 466.
 Ofenglasuren 551.
 Ohio-Erdöl 642.
 Ölbeizen 129.
 Olefinacetylene 633.
 Olefine 613, 631, 632.
 Olein 129, 130.
 — seife 130.
 Öl-feuerung 287.
 — gasbereitung 694.
 — gelb 677.
 Oliv-braun 611.
 — Druckvorschrift 148.
 Olivenöl 125, 148, 152, 153, 168, 172.
 Olivgrün 605.
 Ölocker 605.
 Ölöl 129.
 Öl-probierrmaschinen 710.
 — ruß 168.
 — schwarz 611.
 — stärke-Tragantverdickung 144, 145.
 Ononin 56.
 Onyxemaille 556.
 Oolithische Eisenerze, Zusammensetzung 364, 365.
 — Erze 362.
 Opaldruck 170.
 Opera di basso rilievo 552.
 Opium 50, 51, 88.
 — basen 89.
 Orange 198, 201.
 — blütenöl 677.
 — Druckvorschrift 196.
 — Schwarzartikel 191.
 Orchideenknollen 51.
 Organischer Bister 610.
 Orleansverfahren 751.
 Ornithin 495, 501.
 Orseilleextrakt 205.
 Ortamin 188.
 Orthit 569.
 Orthoklas 544.
 Oryzenin 511.
 Osmium, kolloidales 524.
 Osmondit 330.
 Ossa Sepiae 89.
 Österreich, Ausfuhr von Erdwachs 725.
 — Druckmaschinenzahl 95.
 Österreich-Ungarn, Ausfuhr von Eiern 525.
 — — — Fischmehl 279.
 — — — Guano 280.
 — — — Kalium-Magnesiumsulfat 281.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomas-schlacke 278.
 Österreich-Ungarn, Einfuhr von Abraumsalzen 281.
 — — — Eisenerzen 482.
 — — — Fischmehl 279.
 — — — Guano 280.
 — — — Kalium-Magnesiumsulfat 281.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomas-schlacke 278.
 Österreich-Ungarn, Eisenerze 364, 365.
 — Eisenerzförderung 482.
 — Eisenerzfundorte 482.
 — Emaillewarenproduktion 560.
 — Emaillierwerke 560.
 — Erdgasgebiet 615.
 — Roheisenerzeugung 480, 482.
 — Stahlherzeugung 482.
 — Superphosphatproduktion 277.
 Oxalsäure 126, 148, 157, 166, 169, 170, 173, 178, 182, 191, 195, 197, 488, 518, 572.
 Oxyaminosäuren 495.
 Oxybitumen 624.
 Oxydations-ätzen 175.
 — braun 187, 191.
 — farben 156, 186.
 — schwarz 111, 166.
 Oxydgelb 605.
 Oxydiphenylamin 291.
 Oxydschlacken 360.
 Oxyhämoglobin 512, 516.
 Oxy-naphthoesäure 129, 162, 165.
 — anilid 129, 162, 165.
 Oxy-naphthylxytoluylsäure 567.
 — narkotin 89.

- Oxyphenyläthylamin 87.
 — harnstoff 525.
 Oxy-prolin 495, 504, 505.
 — pyroolidincarbon-säure 495.
 Ovalbumin 510, 515.
 Ovogal 523.
 Ovoglobulin 515.
 Ovokeratin 515.
 Ovomuroid 515.
 Ozokerit 90, 715, 725.
 Ozokerol 718.
- P.**
- Päcurä 618.
 Pacureti 618.
 Padparadschah 318, 319.
 Paleae stypticæ 68.
 Palladium 542.
 — kolloidales 524.
 Palmensago 70.
 Palmitin 88.
 Palmitinsäure 88, 290.
 — cetyläther 90.
 Panacin 56.
 Panaquilon 56.
 Pankreas 725.
 Panna 50.
 — säure 60.
 Pantograph 105.
 Panzer-granaten 355.
 — platten 355.
 Papaveramin 89.
 Papaverin 89.
 Papayotin 512, 519.
 Pappdruck 181.
 Pappelknospen 68.
 Paprika 76.
 Parabraun 163.
 Parafarben 179.
 Paraffin 90, 202, 306, 631, 632, 642, 643, 656, 701, 711.
 — chemische Raffination 661.
 — Dielektrizitätskonstante 29.
 — Erstarrungspunkt 704.
 — Erzeugung 712, 713.
 — Fabrikation 657.
 — Lichtbeständigkeit 711.
 — masse 655.
 — schuppen, gereinigte 659.
 — Tropfpunkt 704.
 — Untersuchung 711.
 — Vergilbungsfähigkeit 711.
 — Wert 713.
 Paraformaldehyd 525.
 Paraguay-Tee 68.
 Paramin 160, 188.
 — braun 170.
 — braun, Druckvorschrift 188.
 — druckbraun, Druckvorschrift 160.
 Paranaphtholin 129.
 Paranol 10, 11, 163.
 Parannuclein 512, 513, 519, 522.
 Parannucleinsäure 512, 513, 522, 523.
 Pararosanilin 39.
 Pararot 128, 164, 182, 188, 189, 193, 206.
 — druckfarben 164.
 Paraseife 129, 130, 144, 162, 164, 189.
 Parazol 10, 163.
 Parfümierungsstoffe 709.
 Parillin 58.
 Pariser-blau 485.
 — Kreide 603.
 — weiß 604.
 PARISH-Apparat 630.
 Paronychin 62.
 PARRY-Trichter 383, 384.
 Passerfarben 97.
 Passivität 484.
 Patent-albumin 516.
 — blau 189, 196, 197, 198.
 — phosphin 140, 141.
 — Union-Darre 241.
 Paternostererbsen 80.
 Patschuliblätter 68.
 PAULysche Reaktion 509.
 Pebble-Phosphat 232.
 Pech, Erzeugung 713.
 — Untersuchung 711.
 — Wert 713.
 Pegmatit 569.
 Pelletierin 82.
 Pendelmühlen 229, 230.
 Penghawar Djambi 68.
 PENSKY-MARTENS-Apparat 705.
 Pentan 688.
 Pepsin 500, 501, 502, 512, 725.
 Peptidbindung 498.
 Peptide 494, 496.
 — Amide 498.
 — Angreifbarkeit 501.
 — Azide 498.
 — Biuretreaktion 499.
 — Chloride 498.
 — Ester 498.
 — Nachweis 497.
 — Reaktionen 497.
 — Synthesen 496.
 Pepto-bromeigon 324.
 — jodeigon 324.
 Peptone 494, 502, 517, 518, 524.
 Peptonsilber 524.
 Perjodcasein 523.
 Perkaglobulin 510.
 Perlit 329, 330, 331, 334, 345, 350, 352, 354, 416.
 Permanentweiß 602.
 Permanganate 676.
 Perrotine 96, 100.
 Perrotinendruck 95.
 Persulfat 188.
 Peru, Ausfuhr von Guano 280.
 — balsam 50.
 — guano 266.
 — Guanoproduktion 280.
 Petersiliensamen 77.
 Petroläther 650, 685.
 Petrolatum 663.
 Petroleum 689; s. auch Erdöl und Leuchtöl.
 — asphalt 711.
 — destillierapparate 674, 675.
 — deutsches 690.
 — Dielektrizitätskonstante 29.
 — fontäne 645.
 — glühlicht 692.
 — pech 711.
 — stock 663.
 — teer 711.
 Petrol-koks 526, 528, 529, 533, 536, 539.
 — säuren 635.
 Pfannenschalen 418.
 Pfeffer 50.
 — kraut 62.
 Pfefferminz-blätter 69.
 — kulturen 51.
 — öl 50.
 Pfeffer, schwarzer 77.
 — spanischer 76.
 Pfeifen-erde 124.
 — ton 132, 169, 181, 604.
 Pfingstrosen 72.
 Pflanzen-eiweißpräparate 520.
 — globuline 519.
 — reich, Drogen 54.
 — vitelline 512, 523.
 Pflatschen 98.
 Phenanthren 591, 634, 641.
 Phenetidin 13, 223, 293.
 Phenetolcarbamid 223.
 Phenocyanine 146.
 Phenol 2, 4, 14, 17, 40, 41, 168, 169, 180, 186, 190, 270, 590, 726.
 Phenoläther 17.
 Phenole 488, 635.
 Phenolsulfosäure 18.
 Phenyl-alanin 495, 502, 503, 504, 505.
 — aminonaphtholsulfosäure 40.
 — äthylbarbitursäure 3.
 — dimethylbenzylammoniumdisulfosäure 184.
 Phenylendiamin 4, 5, 9, 11, 17, 158, 160, 163, 166, 188.
 Phenylhydrazin 13, 18, 19, 20.
 — sulfosäure 19, 188, 295.
 Phenylisocyanat 16.
 Phenylmethylpyrazolon 4, 5, 6, 17, 728.
 — sulfosäure 292.
 Phenylnitramin 19.
 Phaseolin 511.
 Phonolithmehl 271.
 Phosgen 2, 41, 42.
 Phosphate, Absatzsteigerung 282.
 — Analyse 229.
 — Aufschluß 230.
 — Deutschlands Ausfuhr 276.
 Phosphate, Deutschlands Einfuhr 276.
 — Vorkommen 226.
 — Welterzeugung 275.
 Phosphatkalk 406.
 — Analyse 404.
 Phosphat-kreide 364, 365.
 — lager, Vorkommen 227.
 — müllerei 226, 229.
 — schlacken 360.
 — wage 240.
 Phosphine 140.
 Phosphoproteide 512.
 Phosphor 326, 332, 348, 356, 361, 362, 365, 373, 376, 400, 403, 408, 409, 410, 421, 433, 435, 436, 437, 438, 448, 449, 450, 452, 454, 455, 460, 461, 466, 468, 469, 470, 475.
 — Bestimmung 477.
 — eisen 361, 485.
 — Hochofenbilanz 405.
 Phosphorite 225.
 Phosphormolybdänsäure 499.
 Phosphorsäure 248, 256, 273, 274, 360, 361, 372, 408, 415, 423, 433, 435, 436, 437, 448, 449, 454, 477, 512, 513, 522, 543, 547, 548, 550, 570.
 — Analyse 256.
 — Bestimmung 229, 248, 259, 261, 266.
 — citratlösliche 226, 432.
 — Preis im Handelsdünger 282.
 — wasserlösliche 226.
 Phosphor-seigerungen 417.
 — trichlorid 41.
 — wolframsäure 499, 509.
 Photogravüerverfahren 106.
 Phthalsäure 591.
 Phyllinsäure 67.
 Physalin 75.
 Physostigmin 78.
 Phytosterin 78, 87, 627.
 Picen 634, 711.
 Picot 107.
 Pigment-chtomgelb 17.
 — echtgelb 17.
 Pikrasmin 84.
 Pikrinsäure 416, 499, 509.
 Pikrolonsäure 499.
 Pikropodophyllin 57.
 Pilocarpidin 67.
 Pilocarpin 67.
 Pilze 86.
 Piment 80.
 Pinen 84.
 PINTSCHs Druckregler 212.
 — Membranregler 202.
 Pipelines 647.
 Piper 77.
 Piperidin 77.
 Piscidin 82.
 Placenta Lini 76.

- Plansichtmaschine 598.
Plasmon 519.
Plastische Farben, Anwendung in Druckerei 167.
Platin 541, 542.
— chlorid 271.
— chlorwasserstoffsäure 490.
Platinen 483.
Platinit 353, 355.
Platin, kolloides 524.
Plattengummi 123.
— senge 109.
— ventile 746.
Plessit 360.
Plombine 100.
Plumiersäure 83.
Pockenwurzel 59.
Pockholz 84.
Podophyllin 57.
Podophyllotoxin 57.
Podophyllum 50.
Podophyllwurzel 57.
POLEY-Zerstäuber 285.
Polierrot 608.
Polterprobe 339.
Polybitumen 624.
Polygalasäure 58.
Polyhalit 602.
Poly-methylene 632.
— naphthene 635.
— naphthensäuren 635.
— olefine 631, 633.
— peptide 494.
POLZENIUSSches Gemisch 298.
Pomeranzen 77.
— blätter 69.
— schale 83.
Ponceau 196, 198, 201.
POPELKA-Kessel 652.
POPPERScher Kastenbildner 736.
Porphyr 226.
Porphyrexin 55.
Porphyridin 82.
Porree 56.
Porzellan-erde 604.
— farben 591, 592.
Potenholz 84.
Pottasche 153, 156, 256, 304, 544, 553, 559;
s. auch Kaliumcarbonat.
— fabrikation, Rückstände 272.
Pottlot 612.
Präcipitat 226, **260**.
— Analyse 261.
— Anwendung 261.
— wirkung 261.
Pragerrot 608.
Praseodym 29, 567, 568, 570, 573, 579.
— ammoniumnitrat 576.
— chlorid 580.
— Darstellung 577.
— hydroxyd 581.
— magnesiumnitrat 576.
— oxyd 583.
— phosphat 592.
— salze 588, 591.
Praseodym, Spektrum 588.
— spezielles Verhalten 588.
— sulfat 484, 485, 577.
— superoxyd 588.
Prehnit 283.
Preknaufsatz 735.
Presse, horizontale 532.
Pressen 532.
Presseur 102.
Preußischrot 608.
Prima-sprit 732.
— wachs 721.
PRIMAVERIS Zerstäubungsdüse 286.
Primulin 40.
— farbstoffe 179.
Probenehmer 655.
Profildraht 24.
Proilamine 511.
Prolin 495, 502, 503, 504, 505, 511.
Polyphenylalanin 497.
Propan 617.
Propäsin 42.
Propiolsäure 167.
Propional 3, 42.
Protalbinsäure 490, 500, 524.
Protalbumose 524.
Protamine 497, 499, 510.
Protargol 524.
Proteide 512.
Proteine 494; s. auch Eiweißkörper.
— Abscheidung 509.
— Adsorption 508.
— Arzneimittelträger 521.
— Einteilung 513.
— elektrochemisches Verhalten 507.
— Fällungsreaktionen 499, 509.
— Hydrolyse 500.
— isoelektrischer Punkt 507.
— Koagulation 500.
— Leitfähigkeit 507.
— Molekulargewicht 506.
— Oberflächenerscheinungen 508.
— Oberflächenspannung 507.
— Peptidbindung 498.
— physikalische Eigenschaften 505.
— Reaktionen 497.
— Schutzkolloide 524.
— Spaltprodukte 502.
— Ultrafiltration 506.
— Verhalten gegen Neutralsalze 498.
— Viskosität 506.
Proteosen 502.
Prothämin 522.
Protoalbumose 502.
Protonen 519, 524.
Protoparaffin 710.
Protopin 55, 89.
Protoplasma 494.
Protoveratridin 60.
Protoveratrin 60.
Protulin 519.
PRUD'HOMME-Artikel 98, 186, 204.
— schwarz 111, 137, 193.
— schwarz, Druckvorschriften 187.
Prune 145, 146, 171, 172.
Prussiat-dampfschwarz 159.
— schwarz 159.
Pseudo-cumul 283, 641.
— jervin 60.
— morphin 89.
Psychotrin 55, 561.
Psychrometer 116.
Pterocarpin 85.
Puccin 55.
Puddel-eisen 396.
— ofen 472.
— prozeß 370.
— roheisen 399.
— schlacke 364, 365.
— stahl 464, 474.
Puddelverfahren 472.
— Erzeugnisse 474.
— Geschichtliches 472.
— Leistungen 472.
— metallurgischer Verlauf 473.
— Ofeneinrichtungen 472.
Puderemaille 555.
Pudrette 266.
Pulpa Tamarindorum 77.
Pulsometer 288.
Purgierruß 80.
Purpleore 364, 365.
Purpurerze 362, 364, 365.
Purpurol 129.
Putzöl, leichtes 688.
— schweres 694.
Pyknometerspindel 756.
Pyrazol 6.
Pyrazolin 6.
Pyrazolon 17.
Pyrazolone 18.
Pyren 634.
Pyrethrosin 71.
Pyridin 16, 41, 580.
Pyrit 493, 526.
Pyrogallol 522, 524.
Pyrogenblau 185.
Pyromellithsäure 283.
Pyronaphtha 689, 691.
Pyroninfarbstoffe 566.
Pyrrhosiderit 490.
Pyrrolidincarbonensäure 495.
- Qu.**
- Qualitäts-essige 732, 754.
— puddeleisen 396.
Quarz 302, 303, 304, 369, 544, 548, 549, 550, 551, 560.
Quarzit 369.
Quassia 50.
— holz 84.
— rinde 83.
Quassiin 83, 84.
Quassol 84.
Quebrachamin 83.
Quebrachin 83.
Quebracho 50.
— rinde 83.
Queckenwurzel 60.
Quecksilber 28, 211, 212, 215, 270, 309, 542, 729.
— chlorid 487, 677.
— eiweiß 523.
— haloide, kolloidale 524.
— hämol 523.
— jodid 303.
— jodid-Hämol 522.
— nucleinsaures 523.
— oxyd 35.
— oxyd, kolloidales 524.
— salze 499.
— sulfid, kolloidales 524.
Quellgase 296.
Quendel 64.
Quenstedtit 492.
Quercin 82.
Quercit 79, 82.
Quercitron 148.
— extrakt 148, 173.
Quillaja-rinde 83.
— säure 83.
- R.**
- RABES Druckregler 211.
Radial-gelb 17.
— spritzarm 743.
Radices 54.
Radium 296, 322, 637.
— emanation 297, 613, 637.
— salz 560.
— strahlen 303.
Radix Actaeae 58.
— Alcannae 54.
— Allii sativi 56.
— Angelicae 55.
— Asari 56.
— Bardanae 56.
— Bryoniae 59.
— Caryophyllatae 57.
— cichorii 55.
— Colombo 55.
— Convallariae 57.
— Gelsemii 56.
— Gentianae 55.
— Ginseng 56.
— Helenii 54.
— Hellebori 57.
— Ipecacuanha 55.
— Ivarancusae 56.
— Levistici 57.
— Liquiritiae 59.
— Ononidis 56.
— Pereirae 56.
— Pimpinellae 54.
— Podophylli 57.
— Ratanhiae 57.
— Rhapontici 58.
— Rhei 57.
— Rubiae tinctorum 57.
— Sanguinariae 55.
— Saponariae 58.
— Sarsaparillae 58.
— Scorzoneriae 58.

- Radix Senegae 58.
 — Serpentariae 58.
 — Taraxaci 57.
 — Valerianae 54.
 Radreifen 355.
 Raffinationsschlamm 649.
 Raffinierstahl 472.
 Rakel 103.
 RAKISCHE Bohranlage 644.
 Randblasen 417.
 Rapidin 689.
 Rapportrad 102.
 RAPSCHE Mischmaschine 254.
 RASCHIG-Apparat 674.
 Raseneisen-erze, Zusammensetzung 364, 365.
 — stein 490, 607.
 Rasenerze 362.
 Rasiernmesser 355.
 Ratanhia 50.
 — gerbsäure 57.
 — wurzel 57.
 Raumdichtungen 26.
 Raute 64.
 Redonda-Phosphat 260, 261.
 Reduktion, direkte 372, 377.
 — gemischte 372, 377.
 — indirekte 372, 377.
 Reduktionsätzen 175, 183.
 — paste 155.
 Reformstahlguß 483.
 Regenerativfeuerung 370, 441.
 Reglerventil 214, 215.
 Rehbraun 611.
 REIFFS Vakuumregler 211.
 Reinkohlen 529, 536.
 Reinzuchtverfahren 737.
 Reißblei 611.
 Reisstärke 87, 122, 562.
 Reizdüngemittel 273.
 Rektifikationsapparate 675.
 — säule 675.
 — verfahren 675.
 Relief-druckmaschine 100.
 — effekte 203.
 Rennfeuer 369.
 — betrieb 370.
 — schlacken 362.
 — verfahren 471.
 Rennschlacke 364, 365.
 Reserve 98, 174.
 — grasse 202.
 — salz 185, 188.
 — unter basischen Farben 176.
 — verfahren 98.
 — weiß, Zusammensetzung 185.
 Resorcin 5, 18, 166, 191.
 Reten 634.
 Retortenkohle 526, 528, 529, 531, 536, 539.
 Reversibleartikel 168.
 Rezipient 264.
 Rhabarber 57.
 Rhabarberin 58.
 Rhabarberon 58.
 Rhamnoemodin 76.
 Rhapontikwurzel 58.
 Rhapontin 58.
 Rhein 58.
 Rheingauer Erde 605.
 Rheonin 140.
 Rhigolen 685.
 Rhiras-Phosphate 228.
 Rhizoma Calami 60.
 — Caricis 60.
 — Chinae 59.
 — Curcumae 59.
 — Filicis 59.
 — Galangae 59.
 — Hydrastis 59.
 — Iridis 60.
 — Pannae 60.
 — Tormentillae 60.
 — Veratri 60.
 — Zedoariae 60.
 — Zingiberis 59.
 Rhodamin 140, 141, 176, 186, 188, 191, 196, 201, 202, 296.
 Rhodamine 180.
 Rhodanammionium 125, 179, 201; s. auch Ammoniumrhodanid.
 Rhodanate 186.
 Rhodan-diazoniumsalze 18.
 — eisenpeptonat 522.
 — eiweiß 523.
 — kalium 16, 158.
 — salze 203.
 — tonerde 126, 143; s. auch Aluminiumrhodanid.
 — verbindungen, aromatische 16.
 Rhodol 129.
 Rhodulingelb 140.
 Rhoeadinsäure 72.
 Riba 517.
 Richterol 687.
 Ricin 80, 510.
 Ricinusbohnen 80.
 Ricinusöl 80, 129, 130, 145.
 — säure 129, 130, 143.
 — säureester 143.
 — seife 162.
 Riechstoffdrogen 53.
 Riemenfett 711.
 RIEMERSCHES Verfahren 419.
 Rinden 81.
 Ring-mühle 234.
 — ofen 533.
 — Rollenmühle 233.
 — schmierung 695, 696.
 — walzenmühlen 229.
 Roborat 520.
 RÖCHLING - RODENHAUSER - Ofen 468.
 Roggen 225.
 Rohbenzin 649, 684.
 — gewaschenes 684.
 — Untersuchung 709.
 Rohblöcke 418.
 Roheisen 326, 379, 449, 454, 460, 464.
 Roheisen, Abstich 392.
 — Analysen 396, 403, 433, 435, 448, 449, 476.
 — arten, Einteilung 396.
 — Darstellung 369.
 — Eigenschaften 356.
 — erzverfahren 449.
 — Geschichtliches 369.
 — graues 356, 396, 398.
 — meliertes 356.
 — mischer 419.
 — prozeß 440.
 — weißes 356, 396, 399.
 Rohöl 367, 618.
 — blase 649.
 Rohparaffin 659.
 — Untersuchung 711.
 Rohpetroleum 618.
 Röhren-cassia 77.
 — guß 483.
 Rohr-gewinde 26.
 — zucker 734.
 Rohspat 403, 406.
 — Analyse 404.
 Rohsprit 732.
 Rollmischer 420.
 RONAV-Verfahren 363.
 Rongalit 128, 138, 151, 153, 154, 155, 160, 178, 180, 181, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 198, 199.
 RÖNTGEN-Strahlen 303.
 Ropa 618.
 Ropianska 618.
 Rosa, Druckvorschrift 141, 149, 165, 196.
 Rosarubin 319.
 Rose Naphthol 11.
 Rosen-blüten 73.
 — kulturen 51.
 — öl 50.
 Rosinenessig 732, 733.
 Rosmarin 69.
 Rost 490.
 Röstbraun 610.
 Rost-schutzfarbe 591.
 — spat 364, 365.
 Rot-beize 126.
 — bruch 338, 348.
 — druckfarbe 172.
 — Druckvorschrift 149, 165, 172, 182, 196.
 Roteisen-erz 607.
 — erze, Zusammensetzung 364, 365.
 — stein 362, 489, 607.
 Rötöl 606.
 Rotentwickler 11.
 Roter Bolus 607.
 — Ocker 606.
 Rot-holz 84, 93, 148.
 — klee 224.
 — kreide 607.
 — öl 129.
 — reserve, Darstellung 186.
 Rottlerin 85.
 Rouleau 96, 101.
 (druck 95)
 Roulette-Mühle 234.
 ROYLES Druckregler 216.
 Rubensbraun 610.
 Rübenzucker 734.
 Ruberythrin säure 57.
 Rubiadin glykosid 57.
 Rubichlorsäure 57.
 Rubine 301, 304, 305, 320, 321.
 — Fabrikationsanlage 316.
 — Handelsbezeichnung 323.
 — künstliche Darstellung 311.
 — Preise 322.
 — rekonstruierte 311.
 — Schmelztropfen 316.
 — synthetische 313.
 Rubin-glas 543.
 — schmelztropfen 319.
 Rubis scientifiques 313.
 Rüböl-kalkseife 711.
 — natronseife 711.
 Rückkohlung 413.
 Rückstand-kessel 656.
 — vorwärmer 664.
 Ruhrinde 83.
 Rührständer 654.
 Rumänien, Ausfuhr von Erdölprodukten 712.
 — Erdgasgebiet 616.
 — Erdölförderung 711.
 — Erdölvorkommen 620.
 Rundbildner 734.
 Ruß 526, 528, 529, 531, 536, 539, 556, 564.
 — braun 610.
 — grau, Druckfarbe 168.
 Rußland, Ausfuhr von Eiern 525.
 — — — Erdölprodukten 712.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Rußland, Druckmaschinenzahl 95.
 Rußland, Einfuhr von Abraumsalzen 281.
 — — — Ceresin 725.
 — — — Erdwachs 725.
 — — — Kalium-Magnesiumsulfat 281.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Rußland, Eisenerze 364, 365.
 — Eisenerzförderung 482.
 — Erdgasgebiet 615.
 — Erdölförderung 711.
 — Erdölgebiet 619.

- Rußland, Manganerzförderung 482.
 — Roheisenzeugung 480, 482.
 — Rohstahlerzeugung 482.
 — Superphosphatproduktion 277.
 Rußschwarz 168.
 Rutin 64.
- S.**
- Sabadilla 50.
 Sabromin 729.
 Sackdampfen 113.
 Sadebaumkraut 70.
 — spitzen 70.
 Saflor 73.
 Safran 73.
 Safranin 4, 140, 141, 175, 186, 191, 198, 201, 202.
 — azofarbstoffe 3, 176.
 — azonaphtholfarbstoffe 141.
 Säfte 88.
 Sägeblätter 355.
 — späne 256.
 Sago 70.
 Sajodin 729.
 Salbeiblätter 69.
 Salepknollen 61.
 Salicylosalicylsäure 41.
 Salicylsäure 5, 35, 39, 40, 41, 42, 44, 47, 64, 73, 290, 728.
 — azofarbstoffe 143.
 Salmiak 98, 148, 149, 169, 171, 173, 177, 188, 530, 531, 565.
 Salmin 510.
 Salonöl 654, 689, 690.
 — Raffination 654.
 — pennsylvanisches 690.
 Salpeter 242, 253, 304, 530, 531, 543, 544, 545, 547, 548, 551, 553, 560.
 — Gehaltsbestimmung 267.
 Salpetersäure 125, 157, 488, 676.
 — Absorption 287.
 — anilid 20.
 Salzfarben, Anwendung in Druckerei 149.
 Salzsäure 125, 488.
 — Absorption 287.
 Samarium 567, 570.
 — ammoniumnitrat 576.
 — Darstellung 577.
 — dichlorid 588.
 — oxalat 581, 582.
 — oxyd 588.
 — Spektrum 588.
 — spezielles Verhalten 588.
 — sulfat 584, 585, 586.
 — wismutnitrat 577.
 Samarskit 569, 572, 588.
 Samen 78.
 — Aschegehalt 224.
 — teile 78.
- Samtbraun 609.
 SAMUEL-Druckmaschine 100.
 Sanatogen 519.
 Sand 544, 553.
 Sandarac 50.
 Sandelholz 85.
 — öl 677.
 Sandelöl 85.
 SANDMEYERSche Reaktion 14.
 Sandverschlüsse 28.
 Sanguinarin 55.
 — säure 55.
 Santal 85.
 Santalin 85.
 Santonin 74.
 Saphir, blauer 319.
 Saphire 301, 304, 305, 311, 313, 320.
 — Handelsbezeichnung 323.
 — synthetische 317.
 Saphir, gelber 318, 319.
 Saponin 58, 62, 83, 84.
 Sapotoxin 83.
 Sapropel 631.
 Sarsaparilla 50.
 — wurzel 58.
 Sarsasaponin 58.
 Sarton 520.
 Sassafras 50.
 — holz 85.
 Sassyride 83.
 Satinobor 605.
 Satinocker 605.
 Sauerstoff 214, 326, 336, 375, 376, 377, 378.
 — Hochofenbilanz 405.
 Säure-blau 196.
 — gelb 39.
 — harz, Verwertung 679.
 — kessel 723.
 — kok 678.
 — messer 554.
 — schwarz 196.
 — violett 196.
 S-Automat 214.
 SAYBOLT-TESTER-Apparat 630.
 Scammoniawurzel 58.
 Scandium 567, 568, 570, 573, 581.
 — Alkalioxalate 583.
 — Ammoniumfluorid 589.
 — Darstellung 578.
 — Doppelsulfate 586.
 — Kaliumsulfat 590.
 — natriumcarbonat 578, 590.
 — oxalat 582, 583.
 — oxalsäure 583.
 — schwefelsäure 586, 589.
 — spezielles Verhalten 589.
 — sulfat 584, 585.
 Schabe-maschine 242.
 — verfahren 242.
 Schablonschilder 556.
 Schachtelholz 64.
 Schachtöl 643.
 SCHÄFFER-Säure 129.
- Schafgarbe 73.
 Schalotte 56.
 Schamotte 463.
 — steine 368.
 Schaumgips 602.
 Scheideschlamm 272.
 Scheinwerferkohlen 536.
 Schellak 530, 531.
 SCHELLERS Druckregler 212.
 Scheren 109.
 Schieber 22.
 Schiefer, Dielektrizitätskonstante 29.
 — grau 611.
 — öl 37.
 Schienen 355.
 Schierling 64.
 Schieß-ofen 210.
 — rohre 210.
 Schiffspropeller, Zusammensetzung 485.
 Schilder 556.
 Schillereffekte 108.
 Schirbel 471.
 Schlacken 357, 379.
 — Analyse 398, 399, 404, 433, 448, 449, 479.
 — Bildungstemperatur 375.
 — säcke 444.
 — Schmelztemperatur 375.
 Schlagarbeit 340.
 Schlammkreide 178, 187, 603.
 Schlammocker 606.
 Schlammverschlüsse 28.
 Schlangenzurzel 58.
 — virginische 58.
 Schlauchmembranen 23.
 Schleif-druck 107.
 — kontakte 525, 527, 538.
 Schleimessigbakterien 731.
 Schlißflächendichtungen 22.
 Schlüpfrigkeit 697.
 Schmelz 543.
 — elektrolyse 540.
 — glas 543.
 — glasur 550.
 — ofen 314, 315.
 — punkt 702, 703.
 SCHMIDTSche Brille 386.
 Schmiedbarkeit 338.
 Schmiedeeisen 346, 369, 408.
 — ältere Verfahren 471.
 — Analyse 476.
 — Desoxydation 411.
 — Einschlüsse 415.
 — Frischprozeß 408.
 — kombinierte Verfahren 469.
 — Lunkern 413.
 — Rennfeuerungsverfahren 471.
 — Rückkohlung 412.
 — Seigern 414.
 — Verarbeitung 483.
 Schmierfett, Erzeugung 712.
- Schmiermittel, Leistung 697.
 Schmieröl, äußere Reibung 695.
 — batterie, Betriebsergebnisse 668.
 Schmieröle 631, 634, 653, 656, 668.
 — Entparaffinierung 657.
 — Erzeugung 712, 713.
 — Fluoreszenz 710.
 — künstliche 633.
 — Untersuchung 710.
 — Wert 713.
 Schmieröl-fabrikate 695.
 — innere Reibung 695.
 Schmuckemaillen 552.
 — Herstellung 558.
 Schnee-flockenöl 689.
 — gips 602.
 Schneidbarkeit des Eisens 339.
 Schneide-apparat 247.
 — bank 105.
 Schnell-arbeitsstähle 354, 356.
 — dämpfer 112.
 — drehstahl, Analyse 478.
 Schnellessigfabrikation, Ausbeuten 748.
 — Temperaturregelung 748.
 — Verluste 749.
 — Wärmeverhältnisse 748.
 Schnellessigverfahren 734.
 Schnittlauch 56.
 Schöngelb 605.
 SCHOOPSche Metallisierung 288.
 Schrägaufzüge für Hochöfen 384.
 Schraubbolzen 25.
 Schreibersit 361.
 Schrot 439, 483.
 — roheisenprozeß 439, 448.
 Schutzkolloide 524.
 SCHÜZENBACH-Bildner 755.
 Schwarz, Druckvorschrift 148, 160, 197.
 Schwarze Kreide 611.
 Schwarz-Rot-Artikel 176.
 Schwarzwurzel 58.
 Schweden, Ausfuhr von Eisenerz 480, 482.
 — — Knochenmehl 278.
 — — Rohphosphat 276.
 — — Superphosphaten 277.
 — — Thomasschlacke 278.
 Schweden, Einfuhr von Abraumsalzen 281.
 — — Kalium-Magnesiumsulfat 281.

- Schweden, Einfuhr von Knochenmehl 278.
— Kollphosphat 276.
— Superphosphaten 277.
— Thomasschlacke 278.
Schweden, Eisenerze 364, 365.
— Eisenerzförderung 482.
— Roheisenerzeugung 482.
— Rohstahlerzeugung 482.
Schwefel 35, 37, 156, 309, 326, 327, 332, 348, 357, 361, 362, 398, 403, 419, 433, 435, 436, 438, 448, 449, 453, 454, 455, 460, 461, 466, 468, 469, 475, 494, 510, 530, 636.
— Bestimmung 47, 479.
— blei-Reaktion 509.
— cadmium 170.
— chlorür 580.
— dioxyd 671, 676, 680; s. auch schweflige Säure.
— dioxyd, Dielektrizitätskonstante 30.
— eisen 332, 333, 344, 348, 360, 493.
Schwefelfarben 94, 120, 130.
— Anwendung in Druckerei 150, 155.
— Chloratätze 185.
— Reduktionsätzen 185.
— Reserveverfahren 158.
Schwefel, Hochofenbilanz 405.
— kies 491, 493.
— kohlenstoff 636, 724.
— kolloidaler 524.
— küpenfarbstoffe 150.
— kupfer 94, 128, 132, 157, 159, 160, 185.
— kupferschwarz 157, 158.
— leber 562.
— natrium 155, 156, 159, 185.
Schwefelsäure 125, 226, 255, 273, 274, 494.
— anhydrid 676; s. auch Schwefeltrioxyd.
— ester 636.
Schwefel-schwarz 166, 180.
— seigerungen 416.
— trioxyd 489; s. auch Schwefelsäure-anhydrid.
— wasserstoff 493, 524, 636.
— wismut 170.
— Zerstäubung 287.
Schweflige Säure 127, 489, 524; s. auch Schwefel-dioxyd.
Schweißbarkeit 339.
Schweiß-eisen 370, 465, 474.
— öfen 483.
— pulver 339.
— schlacke 364, 365.
— stahl 465.
Schweiz, Ausfuhr von Fischmehl 279.
— Knochenmehl 278.
— Superphosphaten 277.
— Thomasschlacke 278.
Schweiz, Einfuhr von Ab-raumsalzen 281.
— Ceresin 725.
— Erdwachs 725.
— Fischmehl 279.
— Knochenmehl 278.
— Superphosphaten 277.
— Thomasschlacke 278.
Schweiz, Emaillewaren-produktion 560.
Schwerbenzin 650, 684, 688.
— Preise 713.
Schwerspat 600.
— Aufarbeitung 601.
— Eigenschaften 601.
— Verwendung 602.
Schwimmer-heber 742.
— regulator 742.
Scombrin 510.
Secacornin 729.
Secale cornutum 87.
See-Erze 362, 364, 365, 607.
Segerkegel 368.
Seide, Ätzdruck 201.
— direkter Druck 200.
Seiden-druckerei 199.
— druckfarben, Vor-schriften 201.
— fibroin 497, 511.
— gips 602.
— leim 511.
Seide, Reservedruck 202.
Seifen 117.
— wurzel 58.
Seigern 414.
Seilschmiere 711.
Sekrete 87.
Sekundawachs 721.
Seladongrün 608.
Selen 542.
Selenige Säure 550.
Selenit 602.
Semen Amomi 80.
— Arecae 78.
— Colchici 81.
— Crotonis 79.
— Cucurbitae 79.
— Erucae 80.
— Foenugraeci 78.
— Hyoscyami 78.
— Iatrophas Curcas 80.
— Jequirity 80.
— Lini 79.
— Myristicae 80.
Semen Papaveris 79.
— Ricini 80.
— Sinapis 80.
— Strophanthi 80.
— Strychni 79.
Senam-Phosphate 228.
Senega 50.
Senegalgummi 123, 125, 147, 154, 195, 200, 201.
Senegawurzel 58.
Senegin 58.
Senf 50.
— öl 80.
— schwarzer 80.
— weißer 80.
Sengen von Geweben 109.
Senna 50.
Sennacrol 69.
Sennapikrin 69.
Sennesblätter 69.
Separatoren 667.
Sepiaschalen 90.
Serbien, Ceresineinfuhr 725.
Sericose 168, 169.
Serin 495, 504, 505.
Serum-albumin 507, 508, 509, 510, 515.
— globulin 507, 515.
Serylserin 496.
Setocyanin 141, 175.
— glaucin 141, 175.
Setzsieb 720.
Sheerwoodoil 685.
SHOREsche Kugelfall-probe 340.
Sicherheitsleuchtöl 691.
Sichtmaschinen 598.
Sideringelb 485, 488.
Sieb-böden 743.
— maschine 135.
— separatoren 229, 235, 236.
Siegelerde 607.
Siegerland, Eisenerze 364, 365.
SIEMENS-BILLITER-Zelle 541.
— Klappe 445.
SIEMENS-MARTIN-Ofen 439, 440.
— Abmessungen 446.
— basischer und saurer 471.
— Beheizung 445.
— Brenner 442.
— Brennerkopf 443.
— Elektroofen 471.
— Esse 445.
— Herdraum 442.
— kippbarer 447.
— Schlackensäcke 444.
— thermischer Wirkungsgrad 446.
— Tiegelofen 471.
— Umsteuervorrichtungen 444.
— Wärmespeicher 444.
SIEMENS-MARTIN-Stahlwerk 455, 456.
SIEMENS-MARTIN-Verfahren 439, 469, 470.
— basisches 447.
— Berechnungen 457.
— Betrieb 455.
— Erzeugnisse 457.
— Geschichtliches 439.
— Leistungen 455.
— Metallurgisches 447.
— saures 455.
SIEMENSsche Regenerativfeuerung 440.
SIEMENSscher Patentofen 558.
Silber 45, 50, 306, 542, 543.
— albumosen 523.
— albumosepräparate 524.
— bromid, kolloidales 524.
— carbonat, kolloidales 524.
— chlorid 304.
— chlorid, kolloidales 524.
— chromat, kolloidales 524.
— eosolicum 567.
— graphit 612.
— grau 611.
— jodid, kolloidales 524.
— kolloidales 524.
— nitrat 523, 524.
— nitratammoniak 524.
— oxyd 304.
— oxyd, kolloidales 524.
— phosphat, kolloidales 524.
— salze 499.
Silicatschlacken 360.
Silicium 326, 331, 344, 349, 355, 356, 357, 373, 379, 398, 403, 408, 409, 410, 411, 412, 421, 425, 427, 433, 435, 436, 437, 448, 449, 453, 454, 455, 460, 465, 466, 469, 470, 484, 535, 539.
— Atomwärme 223.
— Bestimmung 477.
— dioxyd 37; s. auch Kieselsäure.
— eisen 485.
— fluorid 240, 250.
— guß 484.
— spiegel 396, 412.
— stähle 349, 355.
Silicowolframsäure 499.
Siliqua dulcis 75.
Silk-finish 138.
Similibrillanten 305.
Simplizität 684.
Sinabin 80.
Sinapin 80.
Sinigrin 80.
Sinter 366.
Sinterungsverfahren 363.

- Sizilianische Umbra 609.
 Skandinavien, Superphosphatproduktion 277.
 Skleroproteine 511.
 SKORIA-Verfahren 366.
 Smaragd 301.
 – synthetischer 305.
 Smilacin 58, 59.
 Soda 126, 127, 154, 156, 173, 177, 182, 186, 187, 544, 548, 549, 551, 554, 559, 560; s. auch Natriumcarbonat.
 – fabrikation, Rückstände 273.
 – verdickung 153.
 Solanin 70.
 Solaröl 667, 668, 670, 689, 691.
 Solidgrün 146.
 Solutionssalz 154.
 Somatose 518.
 Sommephosphat 260.
 Sommer-öl 700.
 – roggen 224.
 – weizen 224.
 Sonderstähle 355.
 Sonjatin 27.
 Sophol 524.
 Sorbit 330.
 – phosphorsäure 519.
 Soson 518.
 Spänebriketts 483.
 Spanien, Ausfuhr von Eisenerz 480.
 – Druckmaschinenzahl 95.
 – Einfuhr von Abraum-salzen 281.
 – Einfuhr von Ceresin 725.
 – Einfuhr von Kalium-sulfat 281.
 – Eisenerze 364, 365.
 – Eisenerzförderung 482.
 – Leuchtölverbrauch 713.
 – Superphosphatproduktion 277.
 Spanische Kreide 603.
 Spanischer Pfeffer 76.
 Spannrahmen 110.
 Spateisenerze, Zusammen-setzung 364, 365.
 Spateisenstein 362, 363, 609.
 Speerkies 493.
 Spezial-emailen 546, 552, 555.
 – öl 129, 189.
 Spezifisches Drehungs-vermögen 49.
 – Gewicht 22.
 Sphärosiderit 362, 400.
 – Zusammensetzung 364, 365.
 Spicköl 28.
 Spiegeleisen 396, 399, 448, 455.
 – Analyse 433.
 Spilanthes 50.
 Spindel-ausstoßmaschine 105.
 – öle 668, 697, 698.
 Spinelle 303, 304, 305.
 Spiralbohrer 355.
 Spiritus 141.
 Sponglin 511.
 Sporen 78.
 Springquellenöl, Elsässer 643.
 Spritessig 732.
 – fabrikation 738.
 Spritz-druck 95, 108.
 – rad 742, 743.
 – schüsseln 556.
 – töpfe 208.
 Sprungwachs 717, 721.
 Stabeisen 355, 483.
 Stahl 307, 345, **346**.
 – Abbrennen 347.
 – Ablösch 347.
 – Abschrecken 347.
 – Analyse 433, 435, 476.
 – Anlassen 346, 347.
 – Ausglühen 347.
 – blau 485.
 Stähle, austenitische 351.
 Stahleisen 396.
 Stahl, elektrischer Lei-tungswiderstand 349.
 Stähle, martensitische 351.
 Stähle, perlitische 351.
 Stahl, Erhitzen 347.
 Stahl-fassonguß 483.
 – Fließgrenze 349.
 – formguß 483.
 – Gießverfahren 418.
 – Härtebarkeit 346.
 – Koerzitivkraft 349.
 – Lufthärtung 354.
 – Nachlassen 347.
 – Naturhärte 346.
 – Vergütung 346.
 – Wärmebehandlung 347.
 – Weichheit 347.
 – Zugfestigkeit 346.
 Stallmist 275.
 Stampfmassen 369.
 Standard-naphtha 689.
 – white 689, 690.
 Stangenspat 601.
 Stanniol 566.
 Stärke 61, 76, 78, 122, 125, 127, 134, 148, 149, 156, 158, 159, 170, 172, 174, 177, 178, 182, 183, 187, 189, 199.
 – British Gum-Verdik-kung 135.
 – dunkelgebrannte 122.
 – gummi 122.
 – hellgebrannte 122.
 – kleister 122.
 – mehle 87.
 – Tragantverdickung 124, 125, 135, 141, 142, 145, 146, 147, 154, 159, 160, 164, 179, 180, 182, 183, 190, 197, 198, 202.
 – verdickung 125, 135, 166, 170, 171, 172, 173, 177.
 Starrschmier 701.
 Starrschmiermittel 708.
 – Untersuchung 710.
 STASSANO-Ofen 466, 467.
 Staubbinding 684.
 Stäuber 50.
 Staubkammern 564.
 Stauferfett 711.
 Stearin 88.
 – pech 711.
 Stearinsäure 290.
 – anilid 701.
 – ester 90.
 Stechapfelblätter 69.
 Steiermark, Eisenerze 364, 365.
 Steinbearbeitungswerk-zeuge 355.
 Steine, basische 368.
 – feuerfeste 368.
 – saure 368.
 Stein-gänge 597.
 – grau **611**.
 – grün 608.
 Steinkohle 367.
 Steinkohlen-gas 613.
 – koks 367, 526, 529.
 – teer 36, 37, 527.
 Stein-rot 607.
 – zeug 209.
 Stellwerksöl 700.
 Stempel 355.
 Stengel 70.
 – gips 602.
 – teile 70.
 Sternanis 77.
 Stern von Luxemburg 307.
 Stethal 90.
 Stickstoff 214, 274, 296, 326, 327, 336, 368, 375, 377, 378, 613, 636.
 – Bestimmung 262, 266, 269, 270.
 Stickstoffdünger, Analyse 270.
 – Anwendung 270.
 – organische 226, **270**.
 – Wirkung 270.
 Stickstoff-kalk 268.
 – Preis im Handels-dünger 282.
 – wasserstoffsäure 19.
 Stiefmütterchen-blüten 73.
 – tee 64.
 Stigmata Maydis 72.
 Stipites Dulcamarae 70.
 Stockrosen 73.
 Stopfbüchsen 27.
 – packungsfett 711.
 Stopfmaschine 392.
 Stoßöfen 483.
 STOTTS Gasdruckregler 213.
 Strahlkies 493.
 Strangwaschmaschine 116.
 Strass 304.
 Straßentankwagen 647.
 Streudiisen 283, 284, 286, 287, 288.
 – Anwendung 287.
 Striegauer Erde 607.
 Strippen 429.
 Stripperkran 429.
 Stroh, Aschegehalt 224.
 Strontianit 529.
 Strontium-fluorid 529, 531.
 – sulfid 562.
 Strophanthin 34, 80.
 Strophanthus 50.
 – samen 80.
 Strychnin 79.
 Stück-kalk 272.
 – öfen 471.
 Stufenblase 673.
 Stufwachs 720.
 – schmelzen 720.
 Sturin 510.
 Sturtevantmühle 234.
 Styra 50.
 Succus Liquiritiae 88.
 Sucrol 223.
 Sucubarin 83.
 Süd-afrikanisches Dro-genreich 50.
 – amerikanisches Dro-genreich 50.
 – asiatisches Drogen-reich 50.
 – seeinseln, Ausfuhr von Kohphosphat 276.
 Sulfamin 146.
 Sulfanilsäure 88, 18, 509, 590, 728.
 Sulfid 188.
 Sulfinsäuren, aromatische 16.
 Sulfite, aromatische 15.
 Sulfocyan 636.
 Sulfoid 524.
 Sulfoleate 162.
 Sulfo-phenylmethylpyra-zolon 292.
 – ricinat 143, 189.
 – ricinusölsäure 129.
 Sulfosäuren 636.
 – aromatische 16.
 Sulfoxylate 94.
 Sumach 172.
 Sumatra-Erdöl 670.
 Summitates Sabinae 70.
 Sumpf-erz 607.
 – gas 613.
 Superphosphat **226**, 275.
 – Absatzsteigerung 282.
 – Analyse 229, 248, 250.
 – Anwendung 248.
 – Aufschlußgase 250.
 – Deutschlands Ausfuhr 277.
 – Deutschlands Einfuhr 277.
 – Erzeugungsländer 277.
 – fabrik 241, 249.
 – gips 273.
 – industrie 225.
 – Kellerentleerung 243.
 – Neutralisieren 242.
 – Phosphorsäurepreis 282.
 – Rohmaterialien 226.
 – Rückgang 237.
 – Trocknen 241.

- Superphosphat, Weltproduktion 277.
 – Wirkung 248.
 – Zerkleinern 242.
 Superpositionspuce 190, 191.
 Süßholz 51.
 – wurzel 59.
 Süßstoffdrogen 53.
 SVENSKA-Kammerentleerung 247.
 Syntonin 500.
 Syrgol 524.
- T.**
- Tabak 69.
 Tagliabue-Apparat 630.
 TALBOT-Verfahren 447, 453.
 Talg 711.
 Talk 711.
 Tamarindenmus 77.
 Tānit 360.
 Tank-barken 647.
 – dampfer 647.
 Tanks 645.
 Tannin 76, 98, 129, 133, 134, 140, 141, 142, 161, 166, 167, 174, 175, 180, 186, 188, 189, 190, 191, 193, 195, 200, 201, 204, 523, 677.
 – Antimon 174.
 – ätzartikel 94, 174.
 – beize 171.
 – Brechweinstein 94, 171, 186.
 – drogen 53.
 – heliotrop 141, 175.
 – orange 140.
 – reserve, Zusammensetzung 189.
 – silberweiß 523.
 Tannoxyphenol 166.
 Tantal-fluorwasserstoffsäure 530.
 – säure 569, 570.
 Taraxacin 57.
 Tartrabarin 39.
 Tartrazin 17, 39, 196, 198.
 Tartronsäure 38.
 Taubenblutrubin 319.
 Taumoten-Phosphat 229.
 Taurocholsäure 499, 523.
 Tausendgüldenkraut 64.
 T. B.-Kohle 531, 537.
 Teer 366, 368, 369, 526, 528, 531, 711.
 – öl 367, 368.
 – pech 527.
 – produkte, Untersuchung 711.
 – ruß 526, 528, 529.
 – surrogat 679.
 TEICHMANNSCHE Häminprobe 516.
 Temper-kohle 329.
 – prozeß 475.
 – stahlguß 475.
 Tennessee-Phosphat 260.
 Terbinerden 569, 570, 573, 588.
- Terbinerden, Formiate 580.
 – spezielles Verhalten 588.
 – Trennung 577.
 Terbium 567, 568, 570.
 – hydroxyd 581.
 – nitrat 577.
 – peroxyd 588.
 Terpene 635, 641.
 Terpentin 124, 125, 168, 172, 183.
 – öl 28, 514, 556, 677, 710.
 – surrogat 710.
 Terra di Siena 485, **606**.
 – kotta 611.
 – ombre 606.
 Terrar 549, 550.
 Terre de Sommières 124.
 Testbenzin 650, 688.
 Tetraaminoditolylmethan 41.
 Tetrabromfluorescein 566.
 – äthylester 566.
 – methylester 566.
 Tetra-calciumphosphat 425, 440.
 – chlorkohlenstoff 724.
 – glycyglycin 501.
 – hydrobenzole 639.
 – jodäthylen 35.
 – jodfluorescein 566.
 Tetramethylbenzol 283.
 Tetramethyldiaminobenzhydrol 294.
 – benzhydrolsulfosäure 726.
 – diphenylmethan 41.
 Tetra-methylmethan 688.
 – peptide 494.
 Tetrazodiamisol 11.
 Textilöle 701.
 Thallen 634.
 Thallium-glas 304.
 – salze 304.
 Thebain 89.
 Thebeserz 364, 365.
 THEISENSCHER Reiniger 389.
 Theobromin 78.
 Theophyllin 499.
 Thermit 307, 311, 313.
 Thiaminblau 189.
 Thioflavin 140, 141, 142, 175, 176, 180, 186, 188, 189, 198.
 Thiogen-blau 185.
 – diamantschwarz 185.
 – schwarz 185.
 – schwarz, Druckvorschrift 156.
 – violett 185.
 Thioharnstoff 2.
 Thioindigo-blau 153.
 – braun 152.
 – farbstoffe 150, 152.
 – gelb 153.
 – grau 152.
 – grün 152.
 – orange 152, 153.
- Thioindigo-orange, Druckvorschrift 153.
 – rot 152, 184.
 – rot, Druckvorschrift 152, 155.
 – scharlach 150, 152, 181, 184, 187.
 – scharlach, Druckvorschrift 152.
 – violett 152.
 Thiokohlensäureester 2.
 Thioninblau 180, 185, 186.
 Thienschwarz 185.
 Thionylchlorid 41.
 Thiophane 636.
 Thiophen 636.
 Thiophenoläther 15.
 Thiophenole 15.
 Thiophenolschwarz 185.
 Thiosalicylsäure 15.
 Thomas-ammoniakphosphat 259.
 – birnen, Abmessungen 424.
 – eisen 396.
 THOMAS-GILCHRIST-Verfahren 421.
 Thomasmehl 226, 248, **258**, 261, 431.
 – Absatzsteigerung 282.
 – Analyse 259.
 – Anwendung 259.
 – Feuchtigkeitsgrad 259.
 – Wirkung 259.
 Thomasphosphatmehl, Phosphorsäurepreis 282.
 Thomasprozeß 370, 410, 423.
 – Betrieb 431.
 – Bilanz 433.
 – Dolomitanlage 429.
 – Einrichtungen 428.
 – Erzeugnisse 431.
 – heißer Gang 426.
 – kalter Gang 427.
 – Leistungen 431.
 – Metallbad 425.
 – metallurgischer Verlauf 423, 425.
 – Öfen 428.
 – Rückphosphorung 427.
 – Schlackenbad 426.
 – Stoffbilanz 432.
 – Wärmebilanz 432, 436, 438.
 Thomasroheisen 399.
 Thomasschlacke 258, 275, 358, 431.
 – Deutschlands Ausfuhr 278.
 – Deutschlands Einfuhr 278.
 – Vermahlung 258.
 – Welterzeugung 278.
 – Zusammensetzung 258.
 Thomasstahlwerk, Gesamtanlage 428.
 Thor 569, 578, 589.
 – erde 571, 573, 590.
 Thorium 296, 297.
- Thor-nitrat 590, 591.
 – oxyd 583.
 – sulfat 586.
 Thulium 567, 568, 570, 578, 579.
 – Spektrum 589.
 – spezielles Verhalten 589.
 Thymian 65.
 Thymine 513.
 Thymol 509.
 Thyreoglobulin 510.
 Tief-blau 146.
 – öfen 483.
 Tiegelöfen 464, 555.
 Tiegelschmelzverfahren 463.
 – Betrieb 464.
 – Einrichtungen 463.
 – Erzeugnisse 466.
 – Geschichtliches 463.
 – Leistungen 464.
 – Metallurgisches 464, 465.
 – Öfen 463.
 – Tiegel 463.
 Tiegel-stahl 370, 465.
 – verfahren 469, 470.
 Tigerauge 302.
 Tiroler Erde 608.
 Titan 335, 361, 403.
 – eisen 485.
 – fluorwasserstoffsäure 530.
 – oxyd 549, 550.
 – säure 317, 318, 543, 569, 570.
 – verbindungen 529.
 Tolidin 7, 10, 39, 42, 162, 165, 290.
 Tollkirschenblätter 69.
 Tolubalsam 50.
 Toluidin 7, 10, 14, 15, 16, 18, 20, 158, 160, 188, 294.
 Toluol 670, 688.
 – diazoniumsalz 16, 18.
 – sulfinsäure 16.
 Toluyldiamin 5, 7, 9, 40, 41, 42, 43, 45, 160.
 – sulfosäure 9.
 Tolyl-arsinsäure 150.
 – indigo 16.
 Ton 90, 124, 463, 544, 549, 550, **604**, 605.
 Toneisenstein 362.
 Zusammensetzung 364, 365.
 Tonerde 228, 229, 237, 312, 313, 317, 357, 360, 361, 368, 386, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 547, 548, 550, 559; s. auch Aluminiumoxyd.
 – acetat 126, 176, 177.
 Tonerdebeize 111, 112, 126, 142, 172, 173, 176, 186.
 – Zusammensetzung 177.
 Tonerde, Bestimmung 479.
 – Eisenbeize 173, 176.

- Tonerde-Eisenbeize, Zusammensetzung 177.
 — eisenphosphat 487.
 — hydrat 126.
 — kalk 359.
 — kalsilicate 359, 360.
 — Kieselsäure 358.
 — nitrat 126.
 — phosphate 260.
 — silicat 90, 237, 358, 604.
 — sulfat 126, 178, 195.
 Tonkabohnen 80.
 Tonsil 724.
 Topas 301, 303, 305.
 Torf 256, 367.
 — koks 367.
 Tormentill-gerbsäure 60.
 — wurzel 60.
 Torpedieren 644.
 Totenkopf 608.
 TOULETSCHE Lösung 303.
 Tournantöl 145.
 Tovotefett 710.
 Trachyt 366.
 Tragant 134, 148, 149, 158, 164, 168, 170, 172, 174, 178, 179, 183, 187, 191, 193, 195, 197, 198.
 — gummi 122, 124.
 — schleim 123, 124, 125, 156.
 — verdickung 146.
 Träger 355.
 Tran 711.
 Transformatoren-blech 355.
 — öle, Untersuchung 711.
 Trauben-kirschenrinde 83.
 — kraut, mexikanisches 63.
 — zucker 151, 154, 222, 734; s. auch Glykose.
 Trauerartikel 186.
 Tri-acetylenmodin 561.
 — bromphenylhydrazin 13.
 — calciumphosphat 226, 227, 229, 237, 240, 255, 260, 261.
 — chloräthylen 724.
 — chloressigsäure 499, 509.
 Triferrin 522.
 Trigonellin 78, 80.
 Tri-glycylglycin 501, 502.
 — iminoalkylbarbitursäuren 2.
 — ketohydrindenhydrat 509.
 — methylamin 636.
 — methylnaphthalin 641.
 — nitrokresolammoniak 525.
 — oxymethylanthrachinon 561.
 — peptide 494.
 Triticin 520.
 Tritopin 89.
 Trocken-apparat 264.
 — bohrsysteme 643.
 — chlor 120.
 Trockene Gase 616.
 Trocken-gasreinigung 389.
 — herd 554.
 — kammern 596.
 — kanäle 596.
 — maschine 119.
 — mulden 596.
 — platte 103.
 — schränke 597.
 — schwitzkammer 659.
 — schwitzverfahren 658.
 — stuhl 103.
 — vorrichtung 103.
 Troilit 360, 493.
 Trommelmühle 597.
 Troostit 330.
 Tropin 518, 520.
 Trypsin 501, 502, 512, 515, 519, 725.
 Tryptophan 495, 502, 504, 505, 509, 511.
 Tubera 54.
 — Aconiti 60.
 — Jalapae 61.
 — Salep 61.
 Tüchelfabrikation 206.
 Tüllen 745.
 Tunis, Ausfuhr von Rohphosphat 276.
 — Phosphate 228.
 — Phosphate, Absatzsteigerung 282.
 — Phosphatförderung 276.
 Tupelo-Quellholz 85.
 Turbinenschmierung 695, 696.
 Turbo-Atomisator 251.
 Turiones Pini 70.
 Türkisblau 141, 175.
 Türkische Umbra 609.
 Türkischrot 119, 128, 137.
 — Ätzen 178.
 — öle 94, 149, 172.
 Turmaline 21, 304.
 Tuscalinorange 165.
 Tutulin 520.
 Tyreoglobulin 504.
 Tyrosin 495, 502, 503, 504, 505, 509, 511.
 Tyrosyl-glycin 496.
 — tyrosin 496.
 U.
 Überchlorsäure 255, 271.
 Überschraub-flanschen 25.
 — muffen 25.
 UHLINGSCHE Gießmaschine 392.
 Ultramarin 93, 167, 187.
 — blau 168.
 — blau, Druckfarbe 168.
 Ulvina aceti 731.
 Umbördelung 22.
 Umbra 609.
 Umbraun 609.
 Umlaufregler 214.
 Ungarn, Erdwachs-vorkommen 716.
 Unionverfahren 242.
 Universal-blau, Druckvorschrift 156.
 — farben 156.
 — öl 689.
 UNNAS Depilatorium 562.
 Unter-läufermahlgang 597.
 — schwefligsaure Salze 10.
 Uran 296.
 — beize 147.
 Uraninit 296.
 Uranoxyd 550.
 Uranyloxalsäuren 573.
 Urea diaethylmalonylica 1.
 Urethan 324.
 Urethane 2.
 Urotropin 524; s. auch Hexamethylentramin.
 Urson 65.
 Uruguay, Ausfuhr von Fischmehl 279.
 — Einfuhr von Fischmehl 279.
 V.
 Vakuum-regler 211.
 — reinigung 565.
 — siebapparate 135.
 Valeopal 678.
 Valerianin 54.
 Valin 495, 503, 504, 505.
 Vanadin 356, 361.
 — Bestimmung 478.
 — eisen 485.
 — lösung 159, 160, 188.
 — oxyd 318.
 — schwarz 157, 158, 186.
 — schwarz, Druckvorschrift 159.
 Vanadium 335, 344, 355.
 — chlorid 157, 158.
 — Selen 542.
 Vandyckbraun 610.
 Vanillasäure 78.
 Vanille 77.
 Vanillin 78, 509.
 Vaporimeter 756.
 Varianten 206.
 Vaseline 90, 515, 567.
 — briquet 711.
 — Erzeugung 713.
 — natürliches 700.
 — öl 698.
 Vaselineum album 90.
 — flavum 90.
 Vaseline, Untersuchung 711.
 — Wert 713.
 Veilchen-blüten 73.
 — wurzel 60.
 Venetianerrot 608.
 Ventilatoren 389.
 Ventile 22, 355.
 Veratralbin 60.
 Veratroidin 60.
 Verdickung 124, 134, 141, 154.
 — alkalische 125, 153, 155, 156.
 Verdickungsmittel 97, 121.
 — animalische 123.
 — mineralische 124.
 — vegetabilische 122.
 Vereinigte Staaten, Ausfuhr von Erdölprodukten 712.
 — — — Fischmehl 279.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Vereinigte Staaten, Einfuhr von Abraum-salzen 281.
 — — — Ceresin 725.
 — — — Erdwachs 725.
 — — — Fischmehl 279.
 — — — Kalium - Magnesiumsulfat 281.
 — — — Kaliumsulfat 281.
 — — — Knochenmehl 278.
 — — — Rohphosphat 276.
 — — — Superphosphaten 277.
 — — — Thomasschlacke 278.
 Vereinigte Staaten, Eisen-erzförderung 482.
 — Erdgasgebiet 615.
 — Erdgasmenge 618.
 — Erdgaswert 618.
 — Erdölförderung 711, 712.
 — Erzeugung von Ammoniumsulfat 280.
 — Leuchtölverbrauch 713.
 — Roheisenerzeugung 482.
 — Stahlerzeugung 482.
 Verlorener Kopf 418.
 VERNEUILS Schmelzofen 314.
 Veronal 1.
 — natrium 3.
 Veroneser Erde 608.
 Verschmandung 644.
 Verschmelzen 22.
 Verstäubungsdüse 286.
 Verstechen 134.
 Verteilersysteme 744.
 Vertikalpresse 533.
 Vesuvium 140, 163.
 Viburnin 81.
 Vicilin 511.
 Vierpendelmühle 231.
 Vigoureuxdruck 95, 123, 199.
 Viktoria-blau 202.
 — scharlach 198.
 Violaquercitrin 64, 73.
 Violet, Druckvorschrift 146, 171.
 — lack 168.
 Violin 64.

Viridin 634.
Viridon 146.
Viscosedruck 169.
Viscosimeter 707.
Visvit 521.
Vitellin 505, 512, 520.
— silber 523.
Vitriol, gemischter 49.
— ocker 606.
— öl 489.
— stein 489.
Volldüngung 274.
Vollhub-sicherheits-
ventile 221.
— ventil 221.
Voltmeter 540.
Volumen 21, 22.
Vor-dämpfer 112.
— hebergefaße 744.
— frischemischer 419.
— wärmer 664.
Vulkanfaser 25.

W.

Wachholderbeeren 78.
Wachs 90, 711.
— fossiles 715.
— reserven 108.
— Zerstäubung 287.
Wagen-federn 355.
— fette 694.
Waggonkessel 651.
Wahoorinde 83.
Waldschmiede 370.
Walrat 90.
Walzen-druck 95.
— druckmaschine 93, 96,
101.
— fette 711.
— kessel 651.
— spindelpresse 105.
Walz-sinter 326, 364, 365,
460.
— werke 229.
Wärmespeicher 444.
Wärmöfen 483.
Wasch-apparate 563.
— benzin 686, 687.
— eisen 379.
— maschinen 116.
— wachs 721.
Wasser 733.
— abscheider 389.
— flecke 559.
— gas 368.
— glas 187, 515, 551, 676.
— kies 493.
— lösliche Öle, Unter-
suchung 711.
Wasserstoff 214, 326, 368,
376, 613, 641.
— Hochofenbilanz 405.
— superoxyd 128, 204,
205, 478, 518, 587.
Water white 689, 690, 691.
Wauextrakt 148, 149.
Weich-gummischeiben
24.
— paraffin 701.
Weihrauch 50.
Weinessig 730, 732.
— Fabrikation 732, 751.

Weingeist 195; s. auch
Alkohol, Äthylalko-
hol.
Weinsäure 38, 77, 126,
132, 140, 141, 142, 145,
153, 157, 158, 169, 170,
177, 179, 185, 189, 193,
195, 196, 197, 200, 201,
488, 518, 522.
— äthylester 126.
Weißätze 183.
Weiße Erde 602.
Weiß-glasur 548.
— klee 224.
Weißreserveartikel 94.
— Darstellung 185.
— Zusammensetzung
177, 187, 188, 189, 191.
Weizen 225.
— mehl 123.
— stärke 87, 122, 124,
125, 154, 159, 160, 170,
172, 180, 193.
Welleffekte 203.
Wellen 355.
WENKSche Kammerent-
leerung 246.
WENKS Schneideapparat
247.
Wermut 65.
WERNECKE-Apparat 673.
Westrumit 684.
WEST-Verfahren 366.
WHEATSTONEsche
Brückenschaltung 29.
Wiborgh-Phosphat 260.
Wiener Kreide 603.
Wiesenerze 362, 607.
Wietzer Erdöl 643.
Winderhitzer 385.
— Berechnung 387.
— Gasmenge 388.
— Heizfläche 387.
— Steingewicht 387.
Windfrischen 408, 409.
Windfrischverfahren 421,
469.
— basisches 423.
— Einrichtungen 421.
— Öfen 421.
Wind-kasten 422.
— separatoren 229, 235.
— sichter 235.
Winkel-heber 743.
— thermometer 736.
Winter-öl 700.
— roggem 224.
Wintersrinde 84.
Winterweizen 224.
Wismut 99.
— kolloidales 524.
— nitrat 523, 577.
— oxyd 550.
Witch-Hazel leaves 67.
Witherit 602.
WITTES Pepton 517.
Wohlgemut 62.
Wolf 471.
Wolfram 336, 344, 354,
355, 356, 465, 484.
Wolframate 530.
Wolfram, Bestimmung
478.

Wolframeisen 485.
Wolframite 578.
Wolfram-säure 478.
— stähle 354, 355.
— stähle, Analyse 478.
Woll-ätz- und -reserve-
druck 197.
— druck, direkter 196.
— druckerei 193.
— druck, Farben 195.
— druckschwarz 196.
Wolle, Chloren 194.
Wollechtgelb 39.
Wolle, Druckvorschriften
196.
Woll-fett 567, 711.
— garndruck 199.
— gewebe, Druck 205.
— muslinartikel 206.
Wolters-Phosphat 226,
260.
Wotan-Druckfaß 208.
Wundschwamm 87.
Würfelcatechu 148, 149.
Wurmfarn 50.
— wurzel 60.
Wurm-moos 85.
— rinde 84.
Wurzelgewächse, Asche-
gehalt 224.
Wurzeln 54.
Wurzelstöcke 54, 59.

X.

Xanthalin 89.
Xanthogensäureester 15.
Xanthoproteinreaktion
509.
Xenon 295.
— Darstellung 300.
— Eigenschaften 297.
— Geschichtliches 296.
Xenotim 572.
Xylen-gelb 17.
— lichtgelb 17.
Xylenole 37.
Xylidin 18, 160, 188.
Xylol 283, 670, 688, 702.

Y.

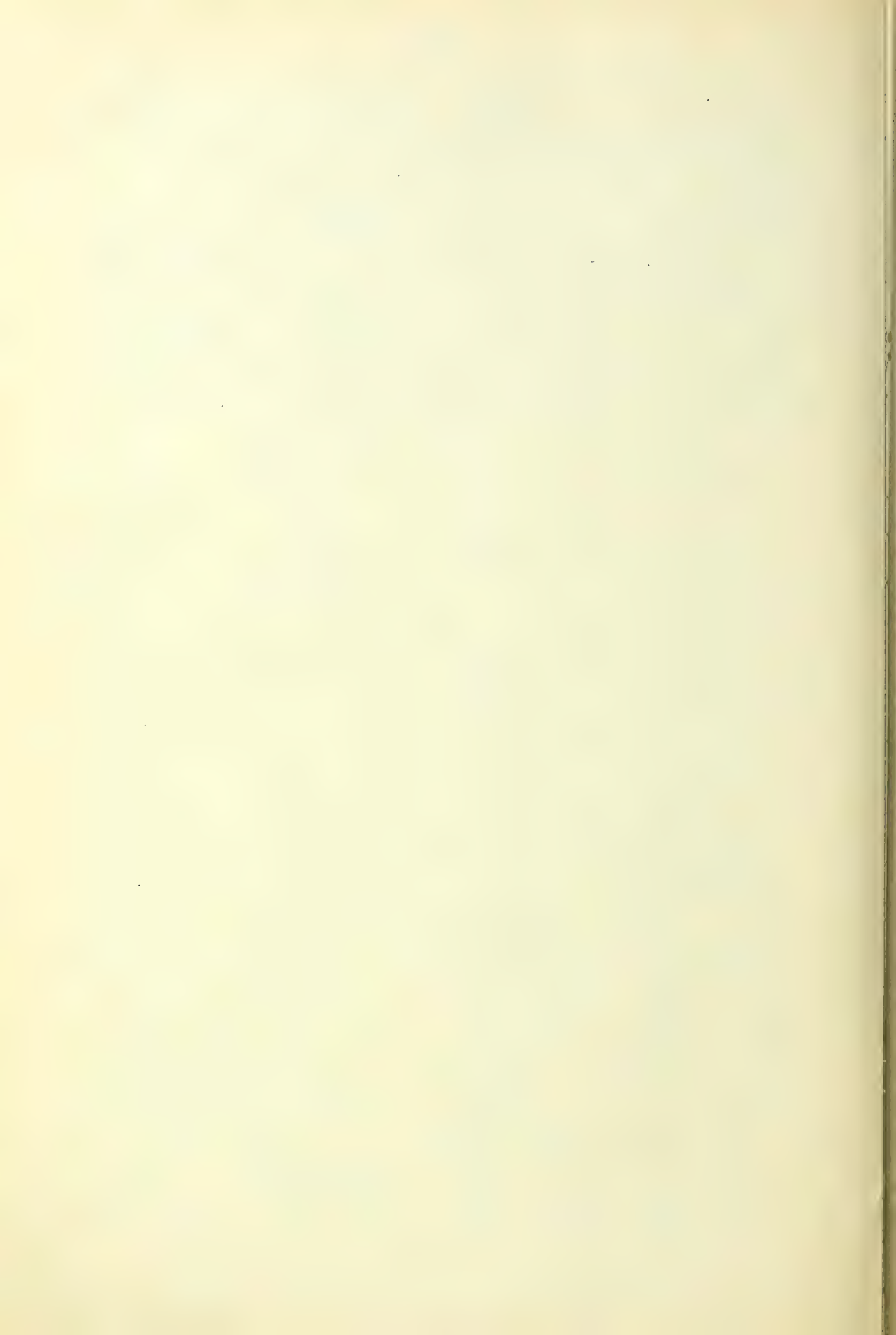
Yangonin 56.
Yerba Santa 65.
Yohimberinde 84.
Yohimbin 84.
Ytterbinerden 573.
— Ammoniumdoppel-
oxalate 578, 589.
— Oxalate 578.
— spezielles Verhalten
589.
Ytterbit 570.
Ytterbium 567, 568, 569,
578, 589.
— chlorid 580.
— sulfat 584, 586.
Yttererden 568, 569, 570,
571, 574, 575, 577.
— Acetate 580.
— Alkalioxalate 583.
— Ammoniumoxalate
583.

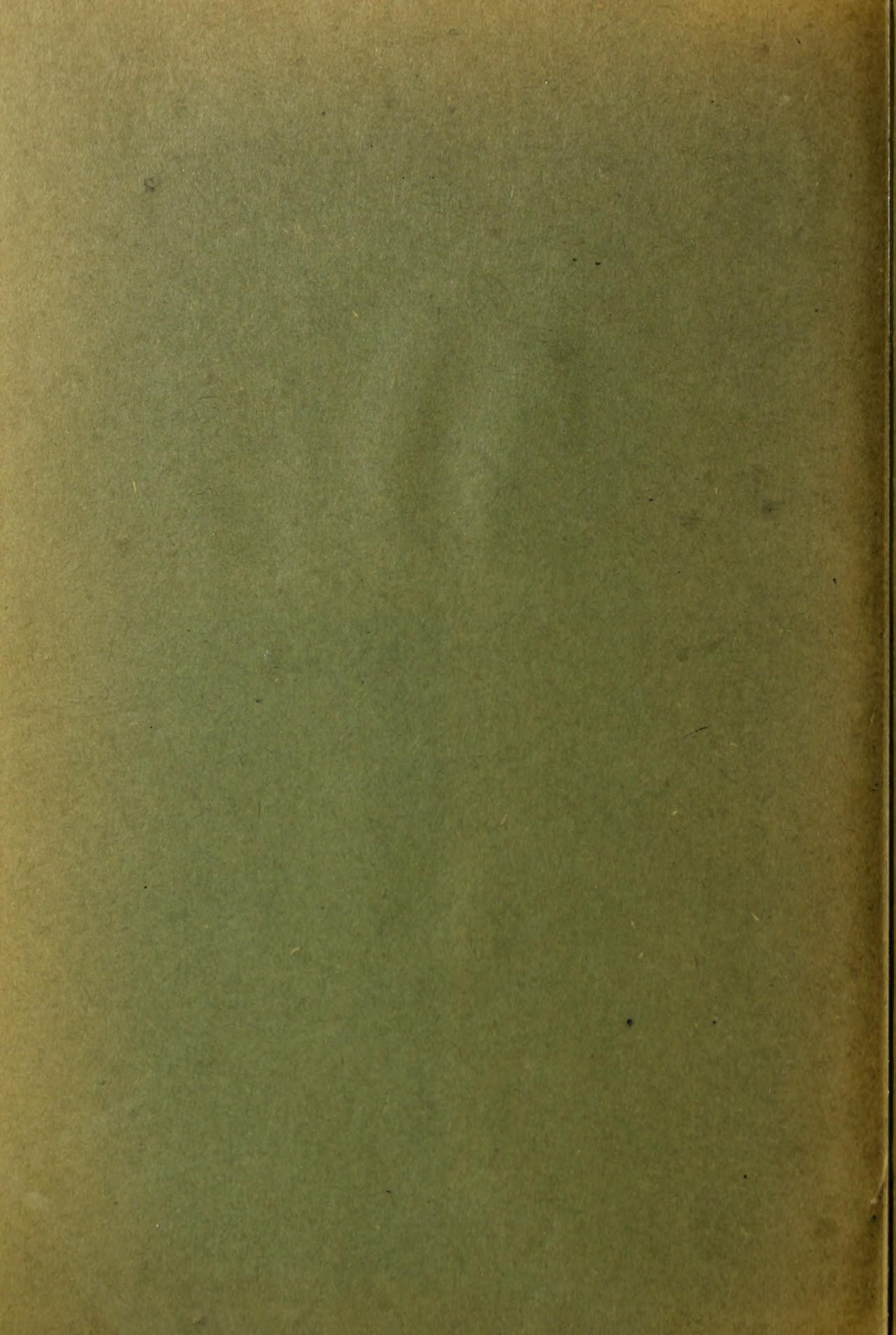
Yttererden, Carbonate
580.
— Chromate 578.
— Doppelnitrate 581.
— Formiate 580.
— Nitrate 581.
— Nitrate, Zersetzung
578.
— Oxalate 581, 583.
— Phthalate 578.
— Silicat 569.
— Trennung 577.
Yttria 569.
Yttrialith 569.
Yttrium 296, 567, 570, 573,
578.
— chlorid 580.
— Darstellung 578.
— hydroxyd 581.
— Kaliumoxalat 583.
— oxalat 582.
— spezielles Verhalten
589.
— sulfat 572, 584, 585, 586.
Yttrocerit 569.
Yttro-tantalit 569.
— titanit 572.

Z.

Zacken 472.
Zähigkeitsbestimmung
707.
Zähigkeit, spezifische 707.
ZAHNScher Emailierofen
557.
Zapfen 355.
Zaunrübe 59.
Zedoaria 50.
Zein 511.
Zeitlosensamen 81.
Zellenschmelz 553.
Zellpech 366.
Zement 366.
Zementieren 475.
Zementit 328, 332, 333,
345, 350, 352.
Zementstahl 464, 476.
Zentral - afrikanisches
Drogenreich 50.
— gasreinigung 390.
Zentrifugal-Atomisator
251.
— sichtmaschine 598.
— zerstäuber 284, 286.
Zersetzungs-benzin 689,
709.
— destillation 648, 653.
Zerstäuber 283, 284, 285.
Zeugdruck 91.
Zibellit 684.
Zichorie 55.
Zichorien-brocken 55.
— wurzel 55.
Zideressig 733, 755.
Zieheisen 355.
Zietricit 715.
Zifferblätter 553.
Zimt 50, 84.
— blüten 73.
— öl 84.
Zingiberol 60.

- Zink 50, 99, 168, 270, 283, 336, 362, 485, 535.
 — acetat 125, 128, 186.
 — beize 142.
 — blechluxuswaren 553.
 — chlorid 185, 186, 191, 203, 676, 677.
 — grüne 485.
 — hämol 522.
 — Hochofenbilanz 405.
 — hydrosulfit 128.
 — oxyd 125, 128, 168, 549, 550, 562, 575, 577; s. auch Zinkweiß.
 — raffinaton 541.
 — staub 128, 132, 180, 676.
 — staubreserve 202.
 — sulfat 125, 176, 185, 191, 498.
 — sulfid 549, 550.
 — superoxyd 525.
- Zink-vitriol 49, 149.
 — weiß 128, 169, 170, 180, 184, 185, 186, 187, 191, 198, 199; s. auch Zinkoxyd.
 — weiß, Druckfarbe 168.
 — Zerstäubung 288.
- Zinn 168, 283, 336, 485, 567.
 — acetat 128, 179, 180.
 — ätzen, Zusammensetzung 180.
 — beize 142.
 — chlorid 125.
 — chlorür 125, 170, 203, 487; s. auch Zinnsalz.
 — lactat 143.
- Zinnober 175, 182, 606.
 — rot, Druckfarbe 168.
- Zinn-oxalat 143, 144, 145, 193.
- Zinn-oxyd 177, 543, 545, 549, 550, 551, 553, 555, 560.
 — oxydhydrat 128, 143, 144.
 — oxydul 128, 153, 179.
 — oxydulnatron 128.
- Zinnsalz 128, 148, 153, 169, 170, 172, 176, 177, 178, 179, 180, 184, 188, 189, 191, 192, 195, 198, 204; s. auch Zinnchlorür.
 — ätzen 197, 201.
 — weißbätze 201.
- Zinn-sulfat 549.
 — tetrachlorid 128.
 — Zerstäubung 288.
- Zirkon 305, 589.
 — fluorid 580.
 — oxyd 543, 549, 550.
 — verbindungen 529.
- Zittwer-blüten 74.
 — wurzel 60.
- Zubrand 409.
- Zuckerrüben 224.
- Zugfestigkeit 339.
- Zunder 87.
- Zündpunkt 630.
- Zuschläge 366.
 — Analyse 479.
- Zweigspitzen 70.
- Zwillingsmuffelofen 557.
- Zylindermischer 420.
- Zylinderöle 668, 699, 700.
 — dunkle 662.
 — helle 662.
 — Untersuchung 710.
- Zylinder-schmieröle 699.
 — senge 109.
 — trockenmaschine 110, 119.
- Zylindrische Dichtflächen 26, 27.





7642518



3 1378 00764 2518

TP9

Ullmann, F.

40077

U41

Enzyklopädie der technisch-

v.4

en chemie.

1916

NON-CIRCULATING

40077

